ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

138. BAND, 6. HEFT

MIT 20 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1928 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben December 1928

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Untersuchungen über die Kinetik der Kohlenoxydverbrennung.

Von

Wladimir Finkelstein und Wadim Maschowetz.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 28.)

Wegen der grossen technischen Wichtigkeit der Kohlenoxydverbrennung wurde die Kinetik dieser Reaktion in Anwesenheit verschiedener Katalysatoren und in verschiedenen Versuchsbedingungen von mehreren Autoren[1]) untersucht. Fast alle diese Versuche gaben keine Übereinstimmung der Verbrennungskinetik mit dem Satze der trimolekularen Reaktion. Darum wurden von den Forschern empirische oder theoretische Gleichungen vorgeschlagen, die die Reaktionskinetik in ihren Versuchen bestimmten.

Die Methodik[2]) unserer Versuche war fast ähnlich derselben in den Untersuchungen von KÜHL, BODENSTEIN und OHLMER, BENTON und WILLIAMS[1]). Wir beobachteten den Reaktionsverlauf bei konstantem Reaktionsraum mittels einem Manometer. Die Fig. 1 stellt das Schema der Versuchsanordnung dar. Es heissen: A ein elektrischer Ofen mit Reostatregulierung; a Amperemeter, V Voltmeter; T ein Quecksilberthermometer bis auf 550° C; B ein gläserner Reaktionsballon, etwa 85 cm³ Kapazität; D ein Glyceringasometer in dem die Gasmischungen vorbereitet wurden; E eine Quecksilberbürette, aus der die Füllung des Ballons mit der Gasmischung nach einer Evakuation bis auf 2 mm Hg stattfand; 1 ein Dreiwegehahn, mit dessen Hilfe der Reaktionsballon nach der Füllung mit dem Manometer (C) verbunden wurde. Zwecks Zeitbeobachtung diente eine Stoppuhr.

---

[1]) KÜHL, Z. physikal. Chem. **44**, 385. 1903. BODENSTEIN und OHLMER, Z. physikal. Chem. **53**, 166. 1905. LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1139. 1915. **38**, 2276. 1916. Trans. Faraday Soc. **17**, 621. 1922. BENTON and WILLIAMS, J. physic. Chem. **30**, 1487. 1926. BONE, Ber. **46**, 5. 1913. Proc. Royal Soc., London (A) **112**, 474. 1926. BONE and ANDREW, Proc. Royal Soc., London (A) **109**, 459. 1925. (A) **110**, 16. 1926. BONE and FORSHOW, Proc. Royal Soc., London (A) **114**, 169. 1927. [2]) Eine ausführliche Abhandlung über die Methodik dieser Arbeit sowie über die Berechnung der Versuchsfehler und Versuchsresultate haben wir zur Veröffentlichung in dem J. Russ. Phys.-Chem. Ges. übergeben.

Die Gase (O_2 und CO) wurden aus chemisch reinen Reagenzien vorbereitet, gewaschen, über gekochtem Wasser einige Tage gehalten und dann nach sorgfältigem Trocknen zur Gasgemischebereitung verwendet[1]).

Bei der Berechnung der Versuchsresultate wurden die Fehler, die wegen den schädlichen Räumen im Apparate stattfanden, in acht genommen und aus den beobachteten Druckabnahmen die wahren Druckänderungen (X) leicht berechnet. Die Geschwindigkeitskonstanten (K) berechneten wir nach den Gleichungen der Reaktionen dritter Ordnung, indem wir die Konzentrationen in Partialdrucken

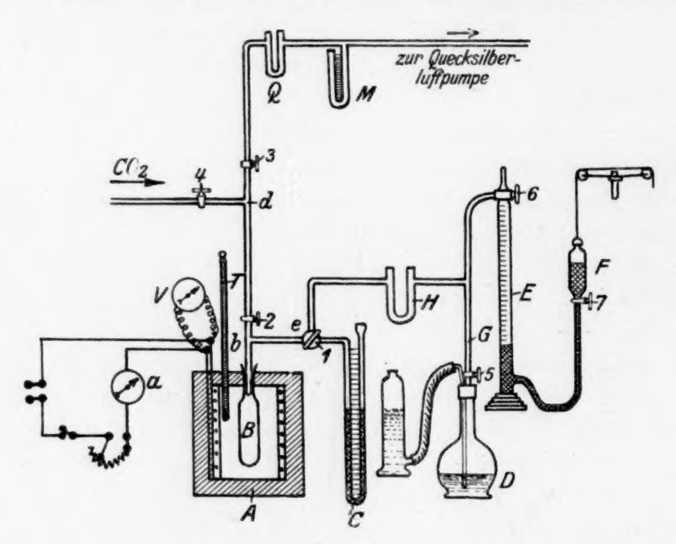


Fig. 1.

(Millimeter Hg) und die Zeit in Minuten ausdrückten. Die Druckabnahme (X) entspricht also der Konzentrationsänderung (auch in Millimeter Hg). Die Genauigkeit der erhaltenen K-Werte halten wir als $\pm$ 5%. Die Versuchstemperatur war 500° gleich (bis auf $\pm$ 1·5° während des Versuchsganges und bis auf $\pm$ 0·2°, während 3 bis 4 Minuten vor dem Manometerablesen). Die Genauigkeit der Manometerablesungen war $\pm$ 0·1 mm.

[1]) Wir arbeiteten immer mit der Gasmischung: $2CO + O_2$, ausser den Versuchen Nr. 32 bis 35 und 41 bis 42, wo wir eine Mischung gleicher Volumina CO und O_2 hatten.

Versuchsresultate und Schlussfolgerungen.

Unser Ziel war es, eine systematische Untersuchung der Kohlenoxydverbrennungskinetik in Anwesenheit einer Reihe besonders schwach wirkender Katalysatoren (Oxyde und Silicate) durchzuführen. Wir unternahmen zuerst eine Versuchsserie, um die katalytische Wirkung des Glases zu studieren. Wie die Vorversuche zeigten, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit in gläsernen Ballonen von einem Versuche zum zweiten. Dieses Resultat neben der noch von KÜHL[1]) bei glasiertem Porzellan beobachteten Geschwindigkeitsabnahme derselben Reaktion nach einer mehrstündigen Behandlung der Gefässwände mit CO_2 führten uns zu dem Gedanken, die CO_2-Wirkung auch für das Glas, als Katalysator, zu studieren. Folgende vier Versuche, Nr. 32 bis 35, stellen solch eine Abnahme der katalytischen Aktivität der Gefässwände dar. Im Versuche Nr. 32 war ein neues Glasgefäss (Nr. 6) vorbereitet, welches mit konzentriertem HNO_3 und destilliertem Wasser gewaschen und dann bei 500° C sorgfältig getrocknet war. Zwischen den Versuchen blieb der Ballon mit trockener Luft gefüllt.

Versuch Nr. 32: $K = 5{\cdot}04 \cdot 10^{-8}$, Versuch Nr. 34: $K = 1{\cdot}48 \cdot 10^{-8}$,
„ „ 33: $K = 2{\cdot}80 \cdot 10^{-8}$, „ „ 35: $K = 1{\cdot}08 \cdot 10^{-8}$.

Die Versuche Nr. 41, 42, 61 und 62 waren mit demselben Ballon Nr. 6 ausgeführt; vor dem Versuche Nr. 41 war derselbe mit konzentriertem HNO_3 und Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit CO_2 gefüllt; zwischen den Versuchen blieb der Ballon mit CO_2 stehen.

Versuch Nr. 41: CO_2-Behandlung 22 Std. . . . . $K = 3{\cdot}61 \cdot 10^{-9}$
„ „ 42: CO_2- „ 39 „ . . . . $K = 2{\cdot}52 \cdot 10^{-9}$
„ „ 61: CO_2- „ 226 „ . . . . $K = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$
„ „ 62: (nach dem Versuche Nr. 61 blieb der
Ballon 1 Std. evakuiert bis auf 2 mm) $K < 1 \cdot 10^{-9}$.

Diese Versuche zeigen, dass im Laufe der CO_2-Behandlung der Glaswände ihre katalytische Aktivität sowie auch die Geschwindigkeit des untersuchten Prozesses bis auf (in unserer Anordnung) unmessbare Grössen ($K < 1 \cdot 10^{-9}$) sinkt.

Um dieses Phänomen einige Male zu wiederholen, nahmen wir Röhrchen (1 mm innerer Durchmesser) aus demselben Glase, aus welchem die Ballone ausgeblasen waren (71·21% SiO_2). Für diese

[1]) KÜHL, loc. cit.

Röhre ermittelten wir leicht die mittlere Oberfläche auf 1 g Gewicht. Die Röhren wurden vor den Versuchen wie die Ballone gewaschen und getrocknet.

Die Versuche Nr. 44, 47, 49, 50 und 51 zeigen die Abnahme bei der CO_2-Behandlung kleiner Portionen dieser Röhren (gesamte Oberfläche $\simeq$ 115 cm^3, die Versuche Nr. 56 bis 60 und 63 bis 65 einer grossen Portion derselben (gesamte Oberfläche $\simeq$ 1100 cm^3).

Zwischen den Versuchen Nr. 60 und 63 lagen die Röhrchen 56 Stunden im Exsiccator (über P_2O_5) mit Luft.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	CO_2-Behandlung Stunden	K	Versuch Nr.	CO_2-Behandlung Stunden	K
44	0	$8{\cdot}13 \cdot 10^{-8}$	56	43	$2{\cdot}02 \cdot 10^{-8}$
47	42	$0{\cdot}65 \cdot 10^{-8}$	57	84	$4{\cdot}16 \cdot 10^{-9}$
49	42	$0{\cdot}56 \cdot 10^{-8}$	58	127	$3{\cdot}30 \cdot 10^{-9}$
50	110	$4{\cdot}72 \cdot 10^{-9}$	59	190	$2{\cdot}64 \cdot 10^{-9}$
51	272	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-9}$	60	207	$1{\cdot}46 \cdot 10^{-9}$

Versuch Nr.	CO_2-Behandlung nach dem Liegen an der Luft Stunden	K
63	16	$4{\cdot}53 \cdot 10^{-9}$
64	85	$2{\cdot}28 \cdot 10^{-9}$
65	151	$1{\cdot}93 \cdot 10^{-9}$
66	Nach dem Vers. Nr. 65 blieb der Ballon mit den Röhren 17·5 Std. evakuiert (bis auf 2 mm Hg)	$< 1 \cdot 10^{-9}$

Wir haben noch einige Versuche mit Glaswolle als Katalysator durchgeführt. Sie ergaben folgende Resultate:

Versuch Nr. 85: frische Glaswolle (3 g) . . . . $K = 8{\cdot}64 \cdot 10^{-8}$

„ „ 86: (nach dem Versuch Nr. 85 blieb der Ballon mit Luft gefüllt . . . . $K = 6{\cdot}60 \cdot 10^{-8}$

„ „ 82: CO_2-Behandlung 60 Tage [1]) . . . . $K = 1{\cdot}99 \cdot 10^{-8}$

„ „ 83: CO_2-Behandlung 60 Tage + 44 Std. . $K = 1{\cdot}42 \cdot 10^{-8}$

„ „ 84: CO_2-Behandlung 60 Tage + 17 Tage . $K = 1{\cdot}05 \cdot 10^{-8}$

[1]) Die CO_2-Behandlung der Glaswolle wurde vor dem Versuche Nr. 82 ausserhalb des Reaktionsballons und vor den Versuchen Nr. 83 und 84 in dem letzteren ausgeführt.

Es erwies sich in diesen Versuchen, dass die katalytische Aktivität frischer Glaswolle (3 g) nicht viel mehr von den Gefässwänden (Versuch Nr. 32) war, und dass bei der langen CO_2-Behandlung der Vergiftungseffekt nicht zu tief gegangen war. Doch ist unser Versuchsmaterial mit Glaswolle zu klein, um diese Tatsachen erklären zu können.

Die Glasoberfläche kann wieder aktiv gemacht werden, wenn man sie 20 bis 30 Minuten mit konzentriertem HNO_3, dann mit Wasser bearbeitet, so z. B. ergab der Ballon Nr. 6 nach solcher Behandlung und Trocknung im Vakuum bei 500° C:

Versuch Nr. 70 $K = 5 \cdot 20 \cdot 10^{-8}$,

während der frische Ballon zeigte:

Versuch Nr. 32 $K = 5 \cdot 04 \cdot 10^{-8}$.

Im Versuche Nr. 70 wurde also die Aktivität der Glaswände ganz erneut; bei weiterer Behandlung mit CO_2 fiel sie nochmals bis:

Versuch Nr. 71 CO_2-Behandlung 188 Stunden $K = 4 \cdot 63 \cdot 10^{-9}$.

Ein einfaches Abspülen mit Wasser zeigte eine kleinere Wirkung auf die vergiftete Glasoberfläche.

Der Vergiftungseffekt konnte auch ausserhalb der Versuchsapparatur erhalten werden. So wurde z. B. eine Portion Röhren (Oberfläche $\simeq$ 115 cm² $\simeq$ der Oberfläche der Gefässwände) im Exsiccator in CO_2-Atmosphäre 115 Stunden gehalten und dann als Katalysator im Versuch Nr. 67 verwendet.

Es war:

$K = 4 \cdot 82 \cdot 10^{-9}$ (Versuch Nr. 67)

analog der Vergiftung in der Apparatur während 110 Stunden:

$K = 4 \cdot 72 \cdot 10^{-9}$ (Versuch Nr. 50).

Eine frische Portion solcher Röhren gab:

$K = 8 \cdot 13 \cdot 10^{-8}$ (Versuch Nr. 44).

Das stark vergiftete Glas wird in der Luftatmosphäre aktiver. So z. B.

Versuch Nr. 66: (Röhrchen mit Gesamtoberfläche = 1100 cm²) . . . . $K < 1 \cdot 10^{-9}$

„ „ 80: (dieselben Röhrchen nach dem Liegen 50 Tage in einem geschlossenen Gefässe mit Luft . . $K = 3 \cdot 68 \cdot 10^{-9}$

(dasselbe siehe auch in den Versuchen Nr. 60 und 63 in der Tabelle 1).

Wir erlauben uns in der Tabelle 2 einige aus den schon oben erwähnten Versuchen anzuführen, um die Anwendbarkeit der Formeln

Tabelle 2[1]).

Versuch 33.

Katalysator: Gefässwände.
$B = 732{\cdot}6$ mm.

t Min.	X mm	$K \cdot 10^8$
39	12·9	2·86
54	16·8	2·77
69	20·8	2·81
84	24·3	2·76
99	27·8	2·80
114	31·2	2·74
129	35·0	2·81
144	37·9	2·81
159	41·2	2·86

Mittlerer Wert
$K = 2{\cdot}80 \cdot 10^{-8}$

Versuch 42.

Katalysator: Gefässwände; CO_2-Behandlung: 39 Std. $B = 749{\cdot}2$ mm.

t Min.	X mm	$K \cdot 10^9$
45	1·5	2·53
60	2·0	2·57
75	2·5	2·58
90	3·0	2·59
105	3·5	2·59
120	3·9	2·53
135	4·3	2·48
150	4·8	2·51
165	5·3	2·53
180	5·7	2·50
195	6·2	2·52
210	6·6	2·49
225	7·0	2·47
240	7·5	2·48
255	7·9	2·49
270	8·3	2·47

Mittlerer Wert
$K = 2{\cdot}52 \cdot 10^{-9}$

Versuch 44.

Katalysator: Röhrchen; (Oberfläche = 115 cm²).
$B = 738$ mm.

t Min.	X mm	$K \cdot 10^8$
41	38·5	8·08
56	49·7	8·30
71	59·0	8·37
86	66·1	8·17
101	73·8	8·28
116	78·2	7·97
131	82·5	7·74

Mittlerer Wert
$K = 8{\cdot}13 \cdot 10^{-8}$

Versuch 56.

Katalysator: Röhrchen; (Oberfläche = 1100 cm²). CO_2-Behandlung: 43 Std.
$B = 755$ mm.

t Min.	X mm	$K \cdot 10^8$
62	17·8	1·99
72	20·4	2·00
87	23·9	1·99
102	27·5	2·00
117	31·0	2·01
152	38·2	2·00
214	52·0	2·13

Mittlerer Wert
$K = 2{\cdot}02 \cdot 10^{-8}$

Versuch 58.

Katalysator: Röhrchen; (Oberfläche = 1100 cm²). CO_2-Behandlung: 127 Std.
$B = 753{\cdot}7$ mm.

t Min.	X mm	$K \cdot 10^9$
23	1·2	3·32
38	1·8	3·28
53	2·8	3·39
68	3·6	3·41
83	4·1	3·20
100	5·2	3·38
113	5·8	3·33
129	6·4	3·25
144	7·3	3·30
158	7·9	3·31
173	8·2	3·14
189	8·9	3·13
238	11·8	3·36
276	14·1	3·49

Mittlerer Wert
$K = 3{\cdot}30 \cdot 10^{-9}$

Versuch 86.

Katalysator: Glaswolle (3g).
$B = 736{\cdot}8$ mm.

t Min.	X mm	$K \cdot 10^8$
31	25·1	6·40
45	35·2	6·61
60	44·4	6·64
75	51·3	6·49
95	61·7	6·70
105	65·7	6·66
140	78·5	6·68

Mittlerer Wert
$K = 6{\cdot}60 \cdot 10^{-8}$

der trimolekularen Reaktion (im Bereiche $\pm 5\%$) in den Bedingungen unserer Versuche zu zeigen. Ausserdem geben wir in der Tabelle einen der Vorversuche mit Al_2O_3 als Katalysator.

[1]) B ist der Anfangsdruck im Reaktionsballon.

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Versuch 83.

Katalysator: Glaswolle (3 g).
CO_2-Behandlung: 60 Tage und 44 Std.
$B = 733$ mm.

t Minuten	X Millimeter	$K \cdot 10^8$
15	3·0	1·39
30	6·0	1·41
45	8·9	1·37
60	11·7	1·43
75	14·3	1·42
90	16·9	1·42
105	19·3	1·42
120	21·7	1·42
135	24·1	1·42
150	26·4	1·42
165	28·8	1·43
180	31·1	1·44
195	33·4	1·45
210	35·8	1·47

Mittlerer Wert $K = 1{\cdot}42 \cdot 10^{-8}$

Versuch 68.

Katalysator: Al_2O_3[1]) (0·13 g).
$B = 749{\cdot}1$ mm.

t Minuten	X Millimeter	$K \cdot 10^8$
8	2·3	1·86
13	3·7	1·85
18	5·1	1·87
27	7·8	1·94
33	9·6	1·97
44	12·7	2·00
56	15·7	1·97
63	17·4	1·96
73	19·6	1·94
83	22·0	1·94
98	24·8	1·89
103	26·1	1·90
113	28·3	1·91
123	30·4	1·91
138	34·0	1·95
153	36·8	1·96
168	40·0	1·96
188	42·8	1·91
204	45·0	1·89
213	47·2	1·93
228	48·8	1·88

Mittlerer Wert $K = 1{\cdot}92 \cdot 10^{-8}$

Es ist noch zu erwähnen, dass die Vorversuche mit einem künstlich dargestellten feuchten Hochofengase, sowie mit feuchten CO—O_2-Mischungen zur Bestätigung des Verlaufs der Verbrennungsreaktion nach der dritten Ordnung führten.

Den Mechanismus der katalytischen Wirkung des Glases, sowie seine Vergiftung durch Kohlendioxyd, stellen wir uns im Lichte der Anschauungen von Langmuir[2]) folgenderweise vor:

Die katalytische Wirkung des Glases ist mit Adsorptionsphänomenen verbunden. Wir nehmen an, dass auch in unserem Falle wie bei Langmuir nur dann eine Reaktion stattfindet, wenn an die von der Katalysatoroberfläche adsorbierten und aktivierten Sauerstoffmoleküle freie CO-Moleküle stürzen; es müssen doch mit je einem adsorbierten O_2-Teilchen nicht nur ein CO-Molekül, sondern zwei solche Moleküle zusammenstossen, da die Reaktion in unseren Ver-

[1]) Die Versuche mit Al_2O_3, sowie die Versuche mit Glasröhrchen und Glaswolle, wurden in stark vergifteten (CO_2-Behandlung) Reaktionsballonen durchgeführt. [2]) Langmuir, loc. cit.

suchen dritter Ordnung gefunden wurde. Diese Vorstellung setzt eine Adsorption und Aktivierung der Sauerstoffmoleküle an der Glasoberfläche voraus; solch eine Adsorption muss sehr gering sein, weil das Glas ein schwacher Katalysator ist. Die Adsorption ist auch rein physikalischer Natur, sekundäre Adsorption nach Benton[1]; sie sinkt mit der Evakuation und ist gut reversibel.

Da wir im Glase neben dem schwachen Säureanhydrid (SiO_2) starke Basen (Na_2O, CaO) haben, muss eine Verwandtschaft der Glasoberfläche zum Kohlendioxyd existieren und dasselbe also an die Oberfläche durch chemische Kräfte gebunden werden. Die Adsorption von CO_2 an der Glasoberfläche ist also chemischer Natur (primäre Adsorption nach Benton) und muss deshalb schlecht reversibel sein. Dieses erklärt die schwache Aktivierung bei dem Abspülen der vergifteten Glasoberfläche mit Wasser und bei dem Liegen auf der Luft, sowie die Aktivierungswirkung der Salpetersäure (chemische Zerstörung der Oberflächenverbindungen). Die Vergiftung der Glasoberfläche durch CO_2 hängt also von der Stabilität der adsorbierten CO_2-Schicht in Gegenwart zu den Schichten von O_2 und CO-Molekülen ab.

Nach Bodenstein und Fink[2] kann die Anwendbarkeit der Gleichungen dritter Ordnung in unserem Falle auf folgende Weise erläutert werden. Wenn wir für die Adsorption des Sauerstoffs eine Proportionalität zum Partialdrucke annehmen, so ist die Konzentration von Sauerstoff auf der Glasoberfläche gleich $c_{O_2} = \alpha \cdot C_{O_2}$, wo C_{O_2} die Konzentration des Sauerstoffs im Gasraume, α eine Proportionalitätskonstante für gegebene Temperatur und Oberflächenzustand ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit muss der Konzentration des Sauerstoffs auf der Glasoberfläche (c_{O_2}) und der zweiten Potenz der halben Konzentration von CO (C^2_{CO}) im Gasraume gleich proportional sein (da zwei CO-Moleküle aus dem Gasraume mit einem adsorbierten O_2-Molekül zusammenstürzen müssen). So ist es:

$$\frac{dx}{dt} = K' c_{O_2} \cdot C^2_{CO} = K' \alpha \cdot C_{O_2} \cdot C^2_{CO} = K \cdot C_{O_2} \cdot C^2_{CO},$$

wo $K = K' \cdot \alpha$ die experimentell erhaltene Konstante ist.

Auf Grund dieser Vorstellungen über die Natur der katalytischen Wirkung des Glases bei der Verbrennung von CO und seiner Vergiftung mit CO_2 kann man folgende Beobachtungen zu erklären versuchen:

---

[1] Benton, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 887. 1923. Chem. Ztrblt. **1**, 531. 1924.
[2] Bodenstein und Fink, Z. physikal. Chem. **60**, 46. 1907.

1. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit von einem Versuche zum zweiten ohne CO_2-Behandlung. Es ist zu erwarten, dass während den Versuchen das entstandene CO_2 dort adsorbiert wird, wohin es zufällig hereinstürzt und wo die Oberfläche von anderen Gasmolekülen frei ist. Wenn bei der Evakuation die O_2- und CO-Moleküle wegen der leichten Reversibilität ihrer Adsorption aus der Adsorptionsschicht abgerissen werden, so bekommen die CO_2 Moleküle eine Möglichkeit, bei ihrer Bewegung[1]) auf der Glasoberfläche die meist aktiven Punkte zu besetzen und deshalb sinkt die katalytische Aktivität der Glasoberfläche.

2. Auf demselben Wege kann auch die Vergiftungszunahme bei schon stark vergifteten Oberflächen unter Vakuum (2 mm Hg) erklärt werden (siehe die Versuche Nr. 61 und 62; 65 und 66). Z. B.

Versuch Nr. 80: Röhrchen mit gesamter Oberfläche $\simeq 1100$ cm² (stark durch CO_2-Wirkung vergiftet) $K = 3{\cdot}68 \cdot 10^{-9}$.

Versuch Nr. 81: Dieselben Röhrchen nach dem Versuch Nr. 80 45 Stunden im Vakuum (etwa 2 mm Hg) gelassen $K < 1 \cdot 10^{-9}$.

Man kann auch die Aktivitätsabnahme des Glases von Versuch zu Versuch durch eine Änderung der Oberflächenstruktur während der Arbeit erklären, doch steht diese Voraussetzung im Widerspruch zu folgenden beobachteten Tatsachen:

1. Die Vergiftung kann auch für solches Glas erzeugt werden, das sich nicht in den Reaktionsbedingungen befindet. Z. B. Versuch Nr. 67 mit Röhrchen und Versuch Nr. 82 (in Vergleich mit Nr. 85) mit Glaswolle.

2. Die Regeneration der katalytischen Aktivität des Glases bei der Wirkung von Salpetersäure (Versuch Nr. 70) und

3. Die Vergiftungsgeschwindigkeit bei den Versuchen mit und ohne Behandlung des Glases mit CO_2. Z. B.

I. Ohne CO_2-Behandlung (Katalysator: Gefässwände, Oberfläche $\simeq 115$ cm²):

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Versuch Nr. 32: frische Oberfläche} \ldots & K_1 = 5{\cdot}04 \cdot 10^{-8} \\ \text{„ \quad „ 33: nach 48 Std.} \ldots & K_2 = 2{\cdot}80 \cdot 10^{-8} \end{array}\right\} \frac{K_1}{K_2} = 1{\cdot}8.$$

II. Mit CO_2-Behandlung (Katalysator: Glasröhrchen, Oberfläche $\simeq 115$ cm²):

---

[1]) Über die Beweglichkeit der Moleküle in der Adsorptionsschicht siehe die Arbeiten von VOLMER, z. B. über das Benzophenon auf Glas (Z. physikal. Chem. **119**, 46. 1926).

Versuch Nr. 44: frische Oberfläche . . . . $K_1 = 8{\cdot}13 \cdot 10^{-8}$
„ „ 47: 42 Std. CO_2-Behandlung $K_2 = 0{\cdot}65 \cdot 10^{-8}$ $\Big\} \; \frac{K_1}{K_2} = 12{\cdot}5,$

Wir haben noch mit Fe_2O_3 als Katalysator bei verschiedenen Temperaturen Experimente ausgeführt, die wir als Vorversuche (wegen einer Reihe Eigentümlichkeiten derselben) halten. Doch haben wir aus diesen Versuchen die Aktivierungsenergie (q) für jedes Paar bei verschiedenen Temperaturen erhaltener K-Werte nach der Gleichung $K = A\sqrt{T}e^{-\frac{q}{kT}}$ [1]) zu berechnen versucht. Es ergab sich für drei paar Versuche $q = 1{\cdot}80 \cdot 10^{-12}$; $1{\cdot}75 \cdot 10^{-12}$; $1{\cdot}41 \cdot 10^{-12}$ erg/Molekül; mittlerer Wert $q = 1{\cdot}65 \cdot 10^{-12}$ Erg/Molekül oder $Q = 23{\cdot}9$ kcal/Mol.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Verbrennungskinetik von CO in Anwesenheit von Glas bei 500° C untersucht.

2. Es erwies sich dabei, dass das Glas, als Katalysator, durch CO_2 vergiftet wird.

3. In den untersuchten Fällen folgte die Verbrennung den Gleichungen der Reaktion dritter Ordnung.

4. Es wurde ein Mechanismus der katalytischen Wirkung des Glases und seiner Vergiftung auf Grund der Adsorptionstheorien vorgeschlagen.

Dem Vorstand am hiesigen Laboratorium, Herrn Professor Dr. W. Plotnikow, sagen wir unseren besten Dank für das Entgegenkommen bei der Ausführung dieser Arbeit. Herr Professor T. Ussenko [2]) hat die Gleichungen der chemischen Kinetik zur Feuerraumberechnung angewendet und in Zusammenhang mit diesem uns vorgeschlagen, Untersuchungen über Gasverbrennungskinetik vorzunehmen. Wir müssen Herrn Professor Ussenko sowie dem Kiewer Bureau der Wärmetechnikkongresse, welches die Arbeit materiell versorgte, unseren Dank aussprechen.

---

[1]) Siehe Syrkin, Z. anorgan. Chem. **155**, 317. 1926 und J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **58**, 1122. 1926. [2]) T. Ussenko, Sitzber. d. II. Wärmetechnikkongr. **2**, H. 1. Moskau 1926. Monatsschr. Ukrain. Wiss. Techn. Ges. **2**. 1928, Abt. Probleme der Wärmetechnik.

Kiew, Polytechn. Inst., Physiko-Chem. Laborat. 1928.

Studien über die Oberflächenspannung von Lösungen.

I. Der Einfluss der Salze auf die Oberflächenspannung wässeriger Urethanlösungen. Die Messungen[1]).

Von

Sven Palitzsch.

(Aus dem Laboratorium B der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Eingegangen am 13. 10. 28.)

Inhalt.

Einleitung.

Bei kolloidchemischen und besonders bei biochemischen Untersuchungen wird die Oberflächenspannung recht allgemein herangezogen, um mancherlei Erscheinungen zu erklären, und somit benutzt man vor allem GIBBS' berühmte Adsorptionsgleichung, die besagt, dass die gelösten Stoffe, die die Oberflächenspannung erniedrigen, sich in der Oberfläche anreichern, und umgekehrt. Wiederholt hat diese Erklärungsweise sich jedoch als unzutreffend herausgestellt. Da aus meinen orientierenden Messungen hervorging, dass ein Salz die Oberflächenspannung (die nachher als Osp. bezeichnet wird) von Lösungen eines kapillaraktiven Stoffes, je nach der Konzentration dieses Stoffes, sowohl erhöhen als erniedrigen kann, wäre meiner Meinung nach zu erwarten, dass eben dieses Verhalten imstande sein würde, die gewiss nur scheinbare Unzulänglichkeit der erwähnten Gleichung hinwegzuerklären.

Die Gleichung enthält ferner die Aktivität des gelösten Stoffes, und ich vermutete deshalb, dass die Ermittelung der Aktivität ver-

---

[1]) Die vorliegende sowie die folgenden Abhandlungen dieser Reihe ist ein in weitgehendem Masse gekürzter Auszug meiner auf Dänisch geschriebenen Habilitationsschrift: „Studier over Oplösningers Overfladespaending", Köbenhavn 1927. Obwohl erst im Jahre 1927 gedruckt, ist sie jedoch bereits Anfang 1926 bzw. früher zusammengeschrieben. Deshalb habe ich die Literatur nur bis Ende April 1926 berücksichtigt. Letzteres gilt aber nicht für die später zu erscheinenden theoretischen Abhandlungen.

mittels der Osp. möglich wäre. Auch um dieser Möglichkeit näher zu kommen, bedarf man Untersuchungen von Lösungen, die ausser einem kapillaraktiven Stoff noch Salze, die die Aktivität zu ändern vermögen, enthalten.

Deswegen habe ich den Einfluss von 26 Salzen auf die Osp. wässeriger Urethanlösungen gemessen und dabei ein besonderes Gewicht darauf gelegt, ein so genaues und umfassendes Versuchsmaterial zu erzeugen, dass der Wert desselben von irgendwelcher theoretischen Bearbeitung ganz unabhängig sein würde.

Übereinstimmend mit diesem Ziel habe ich die Wirkung einer grossen Anzahl von Salzen, und zwar von sehr verschiedenen Typen, untersucht, denn auf Grundlage von denjenigen Untersuchungen, die nur Natrium- und Kaliumchlorid umfassen, ist es wohl möglich, einfache Gesetze aufzustellen, welche mit diesen Messungen im besten Einklang stehen, für die meisten übrigen Salze aber vielleicht durchaus unzutreffend sind.

Weiterhin habe ich eine sehr leicht lösliche Verbindung herausgegriffen, weil man für schwerlösliche Stoffe nur den allerersten Teil der Kurve, die die Abhängigkeit der Osp. von der Konzentration darstellt, erhält, und weil dieser Teil der Kurve zudem fast gerade und so wenig individuell ist, dass er als Beleg durchaus verschiedener Theorien, deren Wert demzufolge recht fraglich wird, benutzt werden könnte.

Da ich wünschte, die Lösungen über den grösstmöglichen Konzentrationsbereich zu messen, habe ich, um die Herstellung der Lösungen zu erleichtern, auch die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der Salze und des Urethans ermittelt (siehe Abh. IV dieser Reihe).

Nach dem Urethan, einem Vertreter eines ausgeprägten Nichtelektrolyten, wäre nun ein schwacher Elektrolyt, etwa Essigsäure, zu untersuchen. In Lösungen von Essigsäure haben Salze, Säuren und Basen teils die gleiche Wirkung wie in Urethanlösungen, teils werden sie die Mengenverhältnisse zwischen den die Osp. wahrscheinlich erhöhenden Acetationen und den die Osp. erniedrigenden Essigsäuremolekülen verschieben. Mittels der Kenntnis des Verhaltens beim Urethan können diese zwei Wirkungen hoffentlich getrennt werden. Dadurch ist auch eine bessere Auffassung der durch steigende Konzentration hervorgerufenen Änderung der Osp. der Lösungen von Salzen schwacher Säuren und Basen zu erreichen, denn der Hydrolyse wegen sind die üblichen einfachen Messungen ziemlich bedeutungslos.

Sind späterhin noch die Ampholytlösungen in ähnlicher Weise geprüft worden, liegt die Möglichkeit vor — aber auch nicht vorher —, eine wertvolle Kenntnis der schwierig zugänglichen Verhältnisse der Oberfläche der Protein- und Lipoidlösungen zu erreichen.

Kritische Übersicht bisheriger Untersuchungen der Salzwirkungen auf die Osp. der Lösungen eines kapillaraktiven Stoffes.

Zerstreut in der älteren Literatur findet man vereinzelte Messungen der Osp. von Lösungen, die ausser Pepton, Albumin oder ähnliche Stoffe, auch ein Salz, und zwar zumeist Natriumchlorid, enthielten. Die gefundene Salzwirkung war bald eine erhöhende, bald eine erniedrigende.

Die erste grössere diesbezügliche Abhandlung ist von TRAUBE[1]) publiziert. Die Änderung der Osp. durch Zusatz von Salz ist jedoch vorzugsweise der Ausflockung der Kolloide zuzuschreiben; letztere zu untersuchen, war auch der Hauptzweck TRAUBEs. Die Messungen sind mit dem Stalagmometer ausgeführt worden und sollten nur zu einer allgemeinen Orientierung dienen. Leider sind die Konzentrationsangaben durchaus unzulängliche; zu 10 cm³ der Farbstofflösung werden nämlich mittels eines besonderen Tropfglases bis 50 Tropfen hinzugefügt; da diese Tropfen aber einem Volumen von etwa 4 cm³ entsprechen, ist es keineswegs berechtigt, die Konzentration des Farbstoffs als konstant zu erachten, um so mehr, als die Osp. dieser Lösungen sich erheblich mit der Konzentration ändert. BERCZELLER[2]) hat stalagmometrisch die Beeinflussung der Osp. der Lösungen von Phenol, Alkohol usw. durch sehr verschiedene Salze verfolgt, dabei aber leider die Lösungen in derselben Weise wie TRAUBE bereitet. Das hoch interessante Problem der Salzwirkung auf gesättigte Lösungen hat er auch in Angriff genommen. Das Resultat ist aber nicht überzeugend, denn erstens ist die Sättigung sehr ungenau festgelegt, und zweitens wäre eine Lösung, deren Volumen durch Zusatz von Salzlösung nach und nach bis auf das Zweifache verdünnt wird, wohl fortdauernd als gesättigt nicht anzusehen.

IZAGUIRRE[3]) und AKAMATSU[4]) haben für Nachtblau und Elektrolyte ganz ähnliche Ergebnisse wie die der Messungen von TRAUBE

---

[1]) TRAUBE, Kolloidchem. Beih. **3**, 237. 1912. [2]) BERCZELLER, Biochem. Ztschr. **66**, 173 bis 235. 1914. [3]) IZAGUIRRE, Kolloid-Ztschr. **30**, 81. 1922. [4]) AKAMATSU, Kolloid-Ztschr. **31**, 209. 1922.

erhalten. WORLEY[1]) hat die Wirkung steigender Mengen Natriumchlorid auf eine 0·183 mol. Anilinlösung verfolgt, und GLENZ[2]) hat ein paar Messungen an wässerigen Lösungen von Phenol und „etwas" Salz publiziert.

WIEGNER, MAGASANIK und VIRTANEN[3]) haben eingehend und sorgfältig die Salzwirkung bezüglich wässeriger Lösungen von Alkohol und Fettsäuren untersucht; es ist aber nur eine Salzkonzentration (2 norm.) angewandt und die für derartige Lösungen nicht einwandfreie Methode der kapillaraktiven Steighöhe benutzt worden.

NEUSCHLOSS[4]) hat eine biochemisch höchst interessante Untersuchung der antagonistischen Wirkung von Salzen auf 1%ige Lösungen von Lecithin ausgeführt. Die dadurch aufgedeckten Antagonismen sind aber wahrscheinlich nur durch die Änderung der Dichte bewirkt. Die Osp. ist nämlich nicht berechnet, nur die relativen Tropfenzahlen bestimmt worden, und wie ich in einer zunächst folgenden Abhandlung nachweisen werde, führen diese Zahlen manchmal zu wertlosen Schlussfolgerungen.

Die Osp. der Lösungen von Proteinstoffen, hauptsächlich Albumin und Gelatine, ist neuerdings sehr eingehend studiert, und zwar ist besonders der Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration verfolgt worden; diese letztere ist allerdings nicht eine eigentliche Salzwirkung. Übrigens schwingt der wissenschaftliche Wert dieser Abhandlungen in überraschender Weise, und da auch einige der neuesten ganz bedeutungslos sind, ziehe ich vor, meine Kritik erst in Zusammenhang mit meinen eigenen zukünftigen Messungen zu bringen.

Nachdem ich den experimentellen Teil meiner Arbeit beinahe beendigt hatte, erschienen zwei Abhandlungen über ähnliche Untersuchungen, und zwar von SEITH[5]) und von GOARD und RIDEAL[6]).

SEITH hat den Einfluss von Natrium-, Kalium-, Lithium-, Magnesium- und Bariumchlorid, sowie Magnesiumsulfat auf wässerige Lösungen von Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol (bei 18°) und Anilin (bei 15°) gemessen. Leider hat er seine Messungen vermittels schwingender Strahlen angestellt. Für wässerige Lösungen von Salzen

---

[1]) WORLEY, J. Chem. Soc. London **105**, 273. 1914. [2]) GLENZ, Helv. chim. Acta **6**, 826. 1923. [3]) WIEGNER, MAGASANIK und VIRTANEN, Kolloid-Ztschr. **28**, 51. 1921. [4]) NEUSCHLOSS, Kolloid-Ztschr. **27**, 292. 1920. [5]) SEITH, Z. physikal. Chem. **117**, 257. 1925. [6]) GOARD und RIDEAL, J. Chem. Soc. London **127**, 1668. 1925. Die theoretische Bedeutung dieser Abhandlung, sowie die von SEITH, werden in meinen späteren Abhandlungen diskutiert.

würden die Ergebnisse vielleicht zuverlässiger sein, weil das Konzentrationsgleichgewicht sich schneller einstellt als die Oberfläche erneuert wird, was ungefähr 0·0060 Sekunden dauert. Für in Wasser gelöste Alkohole ist diese Zeit allerdings viel zu kurz[1]), man bekommt nur eine zufällige Mittelzahl zwischen der dynamischen und statischen Osp.

Goard und Rideal sind die einzigen, die ihre Messungen in ähnlicher Weise wie ich durchgeführt haben. Bei 20° haben sie die Osp. der Mischungen von Phenol, Natriumchlorid und Wasser gemessen. Die Kurven, die ich mittels ihrer Resultate gezeichnet habe (sie sind in meiner dänischen Abhandlung gedruckt worden), verlaufen ganz ähnlich wie die meinigen für Urethan, Salze und Wasser; allein die gegenseitige Wirkung ist eine erheblich grössere. Obwohl Goard und Rideal sonst durchaus mit grosser Sorgfalt verfahren sind, scheinen die Korrektionsangaben doch mit einem prinzipiellen Fehler belastet zu sein. Die Phenolkonzentrationen sind nämlich, so weit ich verstehe, vor dem Hinzufügen des Salzes bestimmt worden, und da die Konzentrationen pro Liter Lösung angegeben sind, werden dadurch die angegebenen Phenolkonzentrationen grösser als die wirkliche, weil das Salz doch auch ein Volumen einnimmt. Das spezifische Lösungsvolumen des Natriumchlorids beträgt etwa 0·33, und daher kann der Fehler bis auf 10% steigen. Der unwahrscheinliche Verlauf der Kurven bei hohen Salzkonzentrationen ist vielleicht durch diesen Fehler verursacht. Derselbe Fehler vermindert auch die Genauigkeit der Aktivitätsbestimmungen. Die Aktivität ist nämlich durch Verteilung zwischen Wasser und Paraffinöl ermittelt, und in diesem Falle geht deutlich aus dem Texte hervor, dass die Konzentration des Phenols analytisch bestimmt wurde, bevor Salz und Öl hinzugefügt wurde. Nach der darauf folgenden Schüttelung wurde schliesslich die Phenolmenge (pro Liter) der wässerigen Schicht bestimmt und die Menge der öligen Schicht als Differenz zwischen der ersteren und der nach Schüttelung gefundenen Menge ausgerechnet. Demzufolge ergibt sich die Konzentration der Ölschicht zu gross, indem die durch Salzzusatz hervorgebrachte Verminderung der Konzentration der wässerigen Schicht in fehlerhafter Weise mitgerechnet wird.

Übrigens habe ich den entsprechenden Fehler selbst in Abhandlungen (auch über Löslichkeit usw.) sehr bedeutender Forscher getroffen und deswegen habe ich ihnen hier so ausführlich auseinandergesetzt.

---

[1]) Vgl. Freundlich, Kapillarchemie, 1922.

Die benutzte Methode.

Zur Messung der Osp. ist die wohlbekannte und viel benutzte Tropfenmethode angewendet worden. Diese Methode ist manchmal in sehr ablehnendem Sinne kritisiert; hieran ist wahrscheinlich das Stalagmometer schuld, unter anderem, weil die Tropfen sich viel zu schnell ausbilden und abfallen, was sehr fehlerhafte Ergebnisse geben kann, und weil ferner die Temperatur, Verdampfung der Tropfen usw. nicht genügend berücksichtigt worden sind. L. MORGAN und seine Mitarbeiter[1]) haben indessen die Methode ins einzelne derartig ausgearbeitet und verbessert, dass die Methode jedenfalls für Lösungen weitaus die zuverlässigste und genaueste aller Methoden geworden ist.

Alle die in dieser und den zunächst folgenden Abhandlungen erwähnten Messungen der Osp. sind mittels des von MORGAN[2]) abgebildeten und beschriebenen Apparats ausgeführt worden. Im allen Wesentlichen habe ich MORGANS Verfahren benutzt, jedoch möge ich einige Abweichungen nennen. Der Apparat wurde in einem gläsernen Thermostat auf einem besonders schweren Dreifuss aufgehängt. Die Temperatur wurde durch die übliche elektrische Regulierung auf 25·00° ± 0·01° eingestellt. Gegen Schütterungen war der Apparat genügenderweise geschützt worden.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde mit Hilfe einer ganz einfachen, aber jedoch sich sehr gut bewährten Vorrichtung hinübergesaugt. Dieselbe besteht aus einem etwa 70 cm langen, durch einen biegsamen Kautschukschlauch mit dem Apparate verbundenen Glasrohr, das in einem weiteren, einstellbaren, mit Wasser gefüllten Glasrohr taucht. Zumeist genügte 1 bis 3 cm Wasserhöhe, um die Tropfen langsam auszubilden und zum Abfallen zu bringen; sehr dickflüssige Lösungen erforderten jedoch bis 30 bis 40 cm Wasserdruck.

Die nötige Abkühlung des Wägeglases wurde durch eine jedesmal neu hergestellte, beinahe 50%ige Lösung von Ammoniumnitrat, bewerkstelligt. Eine derartige Lösung, die ÷ 9° kalt ist, ist ein sehr billiges und handliches Abkühlungsmittel.

Die Messungen werden folgendermassen ausgeführt: Ungefähr 5 cm³ der zu messenden Lösung wird in das Vorratsglas

[1]) L. MORGAN und seine Mitarbeiter, Z. physikal. Chem. **77**, 339. 1911.

[2]) MORGAN, Z. physikal. Chem. **77**, 343. 1911.

hineingegossen. 3 bis 4 Tropfen werden in ein Reserveglas übergesaugt, dasselbe wird darauf mit einem gewogenen trockenen Wägeglas umgetauscht. Das Luftgefäss wird an die Scheibe befestigt und der ganze Apparat in den Thermostaten eingetaucht. Das Thermometer wird dann durch das Luftrohr in das Luftgefäss gesetzt, und die in das Wägeglas einmündende Luftkapillare mit der Saugvorrichtung durch einen langen Kautschukschlauch verbunden. Ein Tropfen wird übergesaugt, er soll hängenbleiben ohne abzufallen. Nach $^1/_2$stündigem Stehenlassen wird die Saugvorrichtung so eingestellt, dass ein Tropfen jede zweite bis dritte Minute in das Wägeglas hineinfällt. Nach dem Abfallen der gewünschten Anzahl wird der Apparat aus dem Thermostaten gehoben, das Luftgefäss abgenommen, das Wägeglas abgekühlt, abgenommen, mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen und darauf ein Reserveglas an Stelle des Wägeglases befestigt. Das Wägeglas wird dann aussen abgespült, getrocknet, gewogen, nochmals getrocknet und gewogen. Wenn nötig, wird ein Teil der Lösung aus dem Wägeglas gegossen, dasselbe gewogen, auf dem Apparat befestigt usw., wie das erste Mal. Schliesslich wird Wasser einige Male durch das Tropfrohr gesaugt.

Eine derartige Doppelbestimmung dauert etwa 3 Stunden.

Immer wurden mindestens zwei Messungen jeder Lösung ausgeführt; bei der ersten fielen die Tropfen in ein trockenes Glas ab, bei der zweiten in ein mit Dampf gesättigtes Glas; die beiden Resultate stimmten genau überein (siehe Tabelle 1).

Das Zählen der Tropfen

ist durchaus langweilig und unangenehm. Da die vorhandenen Zählapparate meines Wissens sehr unpraktisch und überdies bei Morgans Apparat völlig unbrauchbar sind, habe ich ein neues und überaus einfaches und bequemes Verfahren erfunden: bei zwei Messungen lässt man eine verschiedene Anzahl von Tropfen abfallen. Ist diese Anzahl schätzungsweise 16 bzw. 20, rechnet man das Gewicht eines Tropfens aus, als ob 15, 16, 17 bzw. 19, 20, 21 Tropfen gefallen wären. Die zwei Zahlenwerte, die übereinstimmen, ergeben dann das tatsächliche Tropfengewicht. Aus zwei weniger genauen Messungen bekommt man mehrere paarweise gleichgrosse Werte; um den richtigen Wert aufzufinden, ist nur nötig, das ungefähre Tropfengewicht durch Wägung von 2 bis 3 Tropfen zu bestimmen. Das Verfahren eignet sich vorzüg-

lich zur Kontrolle. Am meisten wurde das Tropfenzählen dadurch erleichtert, dass ich jeden Zeitpunkt, auf den jeder einzelne Tropfen abfällt, niedergeschrieben habe.

Die Herstellung der Lösungen.

Mit Ausnahme der gesättigten Lösungen (die unter Löslichkeit besprochen werden), wurden alle Lösungen durch Wägung hergestellt, was weit genauer und zuverlässiger ist als volumetrische Abmessungen. Alle Lösungen sind mit atmosphärischer Luft gesättigt. Allerdings ist nichts Besonderes dafür gemacht, denn beim Destillieren nimmt das Wasser Luft auf, und da der Zusatz der Salze und die Erhöhung der Temperatur die Löslichkeit vermindern, enthält die Lösung jedenfalls so viel Luft, dass die Oberfläche der fallenden Tropfen sich sehr schnell im Gleichgewicht mit der Luft des Tropfenglases einstellt.

Jede Lösung ist nach der Reihenfolge des Zeitpunkts der Herstellung numeriert worden und, wie deutlich aus der Tabelle 1 hervorgeht, weder nach der Konzentration noch nach dem Salzgehalt hergestellt. Hierdurch wird eine sehr strenge Kontrolle bewerkstelligt, denn irgendein Fehler, auch wenn er sich nur langsam erhöht oder vermindert, tritt hierdurch unverkennbar hervor. Zwischen den Bestimmungen verschiedener „Punkte“ auf derselben Kurve verliefen vielfach mehrere Monate, ja sogar Jahre. (Die Herstellungsdaten sind die folgenden: Nr. 1: 15. 11. 1923; Nr. 100: 10. 7. 1924; Nr. 200: 12. 11. 1924; Nr. 300: 3. 5. 1925; Nr. 399: 21. 1. 1926.)

Die verwendeten Stoffe. Gewöhnliches destilliertes Wasser wurde mit Kaliumpermanganat und Natriumhydroxyd versetzt und in einem Kjeldahlapparat mit Zinnkühler und Korken (kein Kautschukstöpsel) destilliert. Das Destillat enthält keine titrierbare Menge von Ammoniak.

Urethan. Zwei Präparate von Kahlbaum (1916), ein Präparat von Merck (1923), sowie ein Präparat von Poulenc Frères, Paris (1923) wurden teils durch Schmelzen und teilweises Auskristallisieren, teils durch Auslüftung bis der Geruch nach Chlorwasserstoff bzw. Essigester verschwunden war, gereinigt. Nach Reinigung ergaben Lösungen von allen Präparaten dieselbe Osp., wie das nur ausgelüftete Präparat von Poulenc Frères. Dieses wurde daher als genügend rein angenommen und zur Bereitung aller für die vorliegende Arbeit untersuchten Lösungen angewendet. Der Schmelzpunkt wurde bei 48·00° gefunden (Kapillarrohr und justiertes Thermometer).

Tabelle 1. **Die Oberflächenspannung der Lösungen von Urethan und Salz.** S = Konzentrationen von Salz, U = Konzentrationen von Urethan; die beiden Konzentrationen sind in Mol/1000 = Anzahl von Molen in 1000 g Wasser ausgedrückt. D = Dichte (25·00°/4°, Vakuum), Abw. = grösste Abweichung in fünfter Dezimalstelle, T = mittleres Tropfengewicht in Milligramm, Abw. = grösste Abweichung in Hundersteln Milligramm, Osp. = Oberflächenspannung in dyn/cm.

Nr.	U	S	D	Abw.	T	Abw.	Osp.
			Kein Salz				
51	0·0056		0·99710	1	75·99	3	71·75
101	0·0112		0·99719	—	75·60	5	71·40
48	0·0561		0·99769	2	73·38	3	69·42
58	0·0786		0·99784	3	72·46	4	68·60
374	0·0786		—	—	72·37	3	68·52
56	0·1123		0·99819	2	71·03	0	67·32
34	0·2245		0·99933	2	66·81	3	63·54
67	0·5612		1·00266	1	58·96	1	56·45
28	1·1225		1·00775	2	52·04	4	50·15
71	1·1225		—	—	52·15	1	50·24
375	1·1225		—	—	52·11	3	50·21
372	2·000		1·01469	1	46·89	1	45·40
325	2·8062		1·02010	0	44·35	4	43·04
326	4·4898		1·02884	3	41·95	1	40·81
329	6·7348		1·03712	3	40·72	3	39·66
322	11·225		1·04788	0	39·80	3	38·80
323	22·449		1·06067	1	38·91	4	37·96
324	33·674		1·06648	2	38·41	2	37·49
373	44·898		1·06976	—	38·05	2	37·15
336	53·09		1·07077	2	37·94	2	37·04
			Natriumchlorid — 1				
45	0·0561	0·1	1·00171	2	73·61	4	69·64
57	0·1123	0·2	1·00625	2	71·14	1	67·45
44	0·0561	0·5	1·01755	—	73·86	4	69·92
55	0·1123	0·5	1·01803	2	71·13	2	67·47
330	0	1·0	1·03631	1	77·90	2	73·61
61	0·0786	1·0	1·03683	3	72·86	3	69·09
52	0·1123	1·0	1·03699	2	71·05	3	67·48
39	0·2245	1·0	1·03781	1	66·09	3	63·01
64	0·5612	1·0	1·03995	5	57·38	1	55·11
333	1·1225	1·0	1·04326	1	50·20	2	48·52
327	2·8062	1·0	1·05125	1	42·71	2	41·55
318	4·4898	1·0	1·05633	3	40·72	0	39·68
328	6·7348	1·0	1·06106	1	39·81	4	38·82
320	11·225	1·0	1·06660	—	39·16	1	38·21
321	22·449	1·0	1·07319	2	38·53	2	37·61
319	39·00	1·0	1·07665	1	38·01	4	37·11
331	0	2·0	1·07243	1	79·55	7	75·22
46	0·0561	2·0	1·07246	3	74·59	5	70·78
62	0·0786	2·0	1·07250	3	72·98	1	69·33

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	*U*	*S*	*D*	Abw.	*T*	Abw.	Osp.
370	1·1225	2·0	1·07634	2	48·14	2	46·67
366	4·4898	2·0	1·08232	4	39·62	1	38·66
367	11·225	2·0	1·08445	2	38·55	1	37·64
72	0	3·0	1·10576	3	81·33	1	76·94
49	0·0056	3·0	1·10571	4	80·55	0	76·26
42	0·0561	3·0	1·10582	4	74·83	0	71·11
59	0·0786	3·0	1·10579	2	72·83	1	69·31
53	0·1123	3·0	1·10592	3	70·11	1	67·48
40	0·2245	3·0	1·10630	2	63·74	3	61·09
65	0·5612	3·0	1·10641	1	53·59	1	51·78
69	1·1225	3·0	1·10702	2	46·12	1	44·83
332	0	4·0	1·13711	1	82·89	5	78·46
47	0·0561	4·02	1·13760	4	74·83	2	71·22
63	0·0786	4·0	1·13696	3	72·36	1	69·00
70	1·1225	4·0	1·13582	1	44·11	0	42·98
73	0	5·0	1·16642	1	84·67	0	80·16
50	0·0056	5·0	1·16642	2	83·51	4	79·12
43	0·0561	5·0	1·16614	2	74·58	1	71·08
60	0·0786	5·0	1·16610	—	71·80	3	68·58
54	0·1123	5·0	1·16600	4	68·76	1	65·80
41	0·2245	5.0	1·16574	2	60·76	3	58·53
66	0·5612	5·0	1·16457	—	49·61	0	48·18
68	1·1225	5·0	1·16293	4	42·10	2	41·09
133	1·511	5·0	1·16163	2	39·59	4	38·67
19	0	6·12	1·19814	2	86·64	3	82·04
335	0·1123	6·12	1·19651	3	66·70	4	64·03
334	0·5612	5·96	1·19074	1	47·33	1	46·08
132	1·119	5.86	1·18442	2	40·38	1	39·44
337	1·785	4·65	1·15108	1	39·36	2	38·44
338	3·581	3·55	1·11948	2	38·19	0	37·30
339 {	↑ 21·78	2·20	1·07908	—	38·12	1	37·22
	↓ 5·187	3·21	1·10941	—	38·21	0	37·32

Kaliumchlorid — 2

Nr.	*U*	*S*	*D*	Abw.	*T*	Abw.	Osp.
114	0	1·0	1·04144	1	77·91	1	73·64
121	0·0112	1·0	1·04155	2	77·15	2	72·96
117	0·0561	1·0	1·04172	1	74·24	1	70·35
123	0·2245	1·0	1·04291	1	66·38	7	62·29
131	0·5612	1·0	1·04489	1	57·46	0	55·20
340	40·880	1·0	1·07813	1	38·01	1	37·11
125	1·1225	1·1	1·05194	2	50·24	1	48·57
115	0	2·0	1·08158	1	79·33	4	75·06
119	0·0786	2·0	1·08185	0	72·89	2	69·29
341	28·477	2·0	1·08834	6	38·05	2	37·15
122	0·0112	3·0	1·11827	1	79·43	0	75·29
118	0·0561	3·0	1·11830	0	74·80	2	71·13
124	0·2245	3·0	1·11836	0	64·49	1	61·81
130	0·5612	3·0	1·11861	1	54·39	1	52·55
126	1·1225	3·30	1·12831	1	46·47	2	45·19
116	0	4·0	1·15212	2	82·16	3	77·85
108	0·0561	4·0	1·15195	—	74·92	1	71·56
120	0·0786	4·0	1·15192	—	72·72	1	69·35
104	0	4·83	1·17813	2	83·27	3	78·95
106	0·0561	4·81	1·17741	0	74·83	2	71·34

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	*U*	*S*	*D*	Abw.	*T*	Abw.	Osp.
105	0·0786	4·80	1·17708	0	72·40	5	69·16
107	0·2245	4·76	1·17514	1	62·48	1	60·12
127	0·5612	4·66	1·17071	2	51·89	1	50·32
128	1·1225	4·49	1·16440	—	44·49	3	43·37
129	2·597	4·16	1·15079	2	38·90	2	38·00
342	↓ 3·972	3·84	1·13796	0	38·29	1	38·55
	↑ 27·556	2·20	1·08966	0	38·06	1	37·17

Lithiumchlorid — 3

Nr.	*U*	*S*	*D*	Abw.	*T*	Abw.	Osp.
134	0	1·98	1·04171	2	79·55	3	75·10
153	0	2·527	1·05192	1	80·58	2	76·07
156	0·0772	2·527	1·05243	0	74·01	2	70·18
155	0·2206	2·527	1·05327	2	66·37	2	63·32
154	1·1026	2·527	1·05811	0	49·46	2	47·87
149	0	3·760	1·07595	1	82·93	2	78·26
152	0·0752	3·760	1·07628	2	74·96	2	71·13
151	0·2147	3·760	1·07693	2	66·37	1	63·39
150	1·0738	3·760	1·08033	1	48·71	1	47·20
157	0	6·027	1·11496	1	87·23	1	82·25
166	0·0786	6·027	1·11519	3	75·73	3	71·95
158	0	10·0	1·17927	1	93·67	8	88·25
159	0·0786	10·0	1·17896	—	75·15	8	71·65
165	1·1225	10·0	1·17563	—	45·99	2	44·80
164	2·8062	10·0	1·17315	1	42·40	1	41·38
141	0	15·0	1·24097	3	100·86	4	94·90
148	0·0786	15·0	1·24071	5	72·88	2	69·79
143	0·2245	15·0	1·23958	6	60·22	5	58·18
142	1·1225	15·0	1·23343	6	43·86	1	42·82
160	20·776	14·76	1·16045	—	38·68	0	37·79
162	48·336	14·73	1·12983	4	37·66	2	36·79
135	0	19·92	1·29699	7	106·33	12	100·00
161	0·2413	19·93	1·29475	—	54·71	4	53·12
136	1·1528	20·03	1·28719	—	41·65	7	40·70
145	9·2954	22·40	1·24095	11	40·09	8	39·18

Ammoniumchlorid — 4

Nr.	*U*	*S*	*D*	Abw.	*T*	Abw.	Osp.
182	0	2·0	1·02600	1	78·92	6	74·48
176	0·0786	2·0	1·02660	3	73·54	6	69·67
177	1·1225	2·003	1·03367	0	50·37	1	48·66
183	0	4·0	1·04832	2	81·39	1	76·78
179	0·0786	4·0	1·04873	0	74·24	4	70·38
178	1·1225	4·0	1·05384	2	49·08	7	47·50
184	0	6·0	1·06642	1	83·48	9	78·71
180	0·0786	6·0	1·06670	1	75·03	6	71·15
181	1·1225	6·0	1·07036	1	48·18	5	46·70
267	0	7·411	1·07722	4	84·94	5	80·06
268	1·123	7·254	1·07927	3	47·96	9	46·51
345	3·0700	7·000	1·08110	2	39·56	3	38·60
348	3·6784	6·102	1·07635	1	39·21	4	38·27

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	U ·	S	D	Abw.	T	Abw.	Osp.
			Calciumchlorid — 5				
291	0	1·7	1·13428	1	81·86	2	77·52
292	0·0786	1·7	1·13408	4	74·33	1	70·76
293	1·1225	1·7	1·13297	1	48·77	4	47·35
288	0	3·97	1·28435	—	91·44	5	86·66
289	0·0786	3·997	1·28480	1	76·73	3	73·41
290	1·1225	3·998	1·27174	2	47·79	4	46·60
285	0	6·02	1·39099	2	99·11	3	93·92
286	0·0786	6·02	1·38927	4	75·88	2	72·92
399	0·0786	5·949	1·38558	—	76·06	4	73·08
287	1·1225	6·02	1·36910	5	47·98	3	46·85
294	0	7·305	1·44374	1	103·16	2	97·74
295	0·3356	7·359	1·43937	1	55·41	12	54·00
398	0·7004	5·949	1·37102	—	51·51	9	50·23
396	11·093	4·482	1·21574	—	38·95	2	37·13
			Bariumchlorid — 6				
222	0	0·5	1·08547	0	77·64	0	73·56
224	0·0786	0·5	1·08571	1	72·80	2	69·21
226	1·1225	0·5	1·08857	2	50·89	1	49·25
223	0	1·0	1·16933	1	79·07	3	75·15
225	0·0786	1·0	1·16900	2	73·11	7	69·78
227	1·1225	1·0	1·16540	1	49·52	2	48·10
265	0	1·784	1·29289	0	81·15	4	77·43
266	1·1067	1·689	1·26467	4	48·22	3	47·00
146	7·435	1·397	1·18071	5	39·00	1	38·11
			Mercurichlorid — 7				
235	0	0·20	1·04107	0	76·04	1	71·97
236	0·0786	0·20	1·04165	1	72·07	4	68·41
237	1·1225	0·20	1·04799	0	51·74	1	49·95
269	0	0·27	1·05610	1	75·70	1	71·72
270	1·1225	0·30	1·07436	2	51·38	3	49·67
356	4·4898	0·607	1·12415	3	41·79	0	40·77
349	11·326	1·552	1·21423	3	40·23	1	39·30
351	51·790	0·250	1·08100	—	37·94	1	37·05
			Aluminiumchlorid — 8				
274	0	1·0	1·10598	1	80·91	1	76·57
275	0·0786	1·0	1·10614	0	72·72	3	69·21
276	1·1225	1·0	1·10814	2	47·31	6	45·95
277	0	2·467	1·24135	1	89·68	2	84·93
278	0·0744	2·467	1·24087	3	72·75	3	69·67
279	1·0649	2.467	1·23357	0	43·73	11	42·69
303	0	3·38	1·31616	0	94·73	1	89·73
304	1·4659	3·38	1·29841	3	40·87	1	39·94
361	1·5535	3·39	1·29707	2	40·69	3	39·77
386	1·4805	2·958	1·26841	1	41·07	2	40·13
394	1·7780	2·015	1·19161	2	41·04	2	40·08
395	6·544	1·035	1·10860	2	38·41	3	37·51

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	U	S	D	Abw.	T	Abw.	Osp.
			Kaliumbromid — 9				
205	0	2·0	1·15107	1	78·83	1	74·86
207	0·0786	2·0	1·15087	1	73·15	4	69·74
203	1·1225	2·0	1·14879	1	49·69	2	48·23
206	0	4·0	1·28073	3	81·21	1	77·44
208	0·0786	4·0	1·28002	2	73·25	1	70·23
204	1·1225	4·0	1·26911	3	47·62	0	46·44
139	0	5·807	1·37864	7	82·79	9	79·18
401	0	5·786	—	—	—	—	—
140	1·1225	5·616	1·34733	6	46·15	2	45·08
144	7·215	4·885	1·25260	2	38·60	1	37·72
392	14·66	4·421	1·19754	1	38·27	2	37·40
			Kaliumjodid — 10				
189	0	2·0	1·21332	1	77·53	4	73·90
185	0·0786	2·0	1·21243	2	72·12	7	69·01
192	1·1225	2·0	1·20575	2	51·07	6	49·61
190	0	4·222	1·40765	2	79·16	1	75·97
186	0·0786	5·0	1·46611	0	72·65	7	70·13
193	1·1225	5·0	1·44367	1	49·68	1	48·52
191	0	8·0	1·66611	6	82·38	4	79·54
187	0·0786	8·0	1·66340	—	72·56	0	70·41
188	1·1225	8·0	1·63163	0	48·21	2	47·12
137	0	9·035	1·72082	16	82·99	2	80·21
402	0	9·036	1·72059	4	—	—	—
138	1·1225	8·979	1·67487	—	47·81	3	46·72
343	20·79	8·73	1·37182	1	39·45	1	38·55
344	46·72	9·66	1·27196	2	38·52	0	37·65
			Kaliumnitrat — 11				
196	0	1·0	1·05531	1	77·25	1	73·10
194	0·0786	1·0	1·05566	3	72·96	4	69·25
198	1·1225	1·0	1·06037	1	51·37	4	49·63
197	0	3·0	1·15443	2	78·93	2	74·97
195	0·0786	3·0	1·15419	1	73·22	4	69·82
199	1·1225	3·0	1·15099	0	50·05	7	48·57
314	0	3·5	1·17641	1	79·22	2	75·31
310	0	3·772	1·18807	2	79·38	3	75·49
311	1·1225	3·372	1·16641	1	50·11	5	48·65
388	1·1225	3·370	1·16660	1	50·26	0	48·79
387	13·35	1·911	1·10222	1	39·10	2	38·17
389	27·76	1·592	1·09005	2	38·51	0	37·61
			Natriumsulfat — 12				
213	0	0·5	1·05740	0	77·50	3	73·33
214	0·0786	0·5	1·05770	1	71·73	1	68·16
212	1·1225	0·5	1·06226	1	47·99	1	46·50
209	0	1·0	1·11263	1	78·57	2	74·49
210	0·0786	1·0	1·11254	1	70·16	3	66·93
211	1·1225	1·0	1·11226	1	44·06	2	42·90

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	U	S	D	Abw.	T	Abw.	Osp.
215	0·0786	1·5	1·16345	2	68·05	3	65·17
358	0	1·936	1·20580	1	80·70	5	76·74
359	0·8273	1·542	1·16334	2	42·98	2	41·93
357	↓ 1·8970	1·214	1·13034	—	39·29	2	38·37
	↑ 16·17	0·184	1·06317	1	39·01	2	38·06
Kaliumsulfat — 13							
220	0	0·50	1·06238	1	77·53	1	73·38
383	0	0·50	—	—	77·59	3	73·44
221	0·0786	0·50	1·06279	0	71·90	1	68·33
219	1·1225	0·50	(1·06666)	1	48·70	1	47·17
384	0	0·690	1·08555	0	78·06	1	73·94
252	1·1225	0·468	1·06350	1	48·78	3	47·24
362	23·49	0·036	1·06249	1	38·78	3	37·87
363	50·45	0·016	1·07087	1	37·93	2	37·03
Ammoniumsulfat — 14							
172	0·0786	0·5	1·03373	1	72·26	4	68·55
167	0	1·0	1·06458	2	78·55	2	74·30
168	0·0786	1·0	1·06487	1	71·76	2	68·21
171	1·1225	1·10	1·07379	2	46·50	4	45·13
173	1·1225	2·272	1·12842	0	39·84	2	38·90
174	0	3·0	1·16038	2	82·83	3	78·49
169	0·0786	3·0	1·16031	0	67·05	3	64·25
175	0	5·0	1·22491	0	87·68	5	83·07
170	0·0786	5·035	1·22540	1	61·67	1	59·49
352	0	5·805	1·24545	8	89·51	1	84·78
353	0·029	5·778	1·24150	4	45·08	6	43·99
390	0·106	5·763	(1·24150)	—	46·30	2	45·16
354	0·387	4·00	1·19355	3	42·09	0	41·10
355	↑ 47·86	0·06	1·07054	1	37·94	0	37·04
	↓ 0·351	3·70	1·18177	3	43·60	2	42·54
Magnesiumsulfat — 15							
233	0	1·0	1·10902	1	78·03	1	74·00
368	0·0786	1·0	1·10927	—	70·43	5	67·16
369	1·1225	1·0	1·11024	4	45·77	1	44·51
234	0	2·0	1·21106	10	80·12	8	76·23
371	0·0786	2·0	1·21049	1	66·71	2	64·08
259	0	3·029	1·30260	1	83·68	4	79·74
260	↑ 35·69	0	1·0674	i	—	i	37·42
	↓ 0·3704	2·854	1·28378	11	41·66	0	40·71
347	↑ 32·98	0·010	1·06576	—	38·45	1	37·53
	↓ 0·4636	2·742	1·26896	1	41·51	9	40·56
346	↑ 26·89	0·023	1·06330	—	38·67	1	37·74
	↓ 0·6207	2·378	1·23761	3	40·78	2	39·85
350	↑ 9·664	0·253	1·05987	1	39·53	1	38·56
	↓ 2·627	1·085	1·11557	2	39·67	1	38·73

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	*U*	*S*	*D*	Abw.	*T*	Abw.	Osp.
			Manganosulfat — 16				
250	0	1·5	1·20027	1	78·72	3	74·93
254	0·0786	1·5	1·19967	1	68·64	5	65·81
253	1·1225	1·5	1·19271	1	43·12	2	42·09
378	0	3·0	1·37368[1]	5	83·12	7	79·47
379	0·0786	3·0	1·37247[1]	4	63·69	1	61·65
255	0	4·306	1·4962[2]	—	88·51	4	84·72
256	0·228	4·108	1·47118[2]	8	43·50	14	42·51
393	↑ 52·16	0·007	1·07076	—	37·93	1	37·03
	↓ 0·317	3·817	1·44335	—	42·85	2	41·88
			Zinksulfat — 17				
247	0	1·0	1·15294	1	77·60	0	73·77
248	0·0786	1·0	1·15264	2	70·45	1	67·32
249	1·1225	1·0	1·14937	1	45·93	1	44·71
376	0	2·0	1·30303	2	79·96	0	76·39
377	0·0786	2·0	1·30231	1	66·30	1	63·93
382	0·0786	3·0	1·42506	8	61·20	1	59·42
263	0	3·59	1·49202	2	85·73	2	82·18
264	↑ 49·84	0·02	1·0704	i	—	i	37·08
	↓ 0·239	3·51	1·47579	2	43·03	5	42·05
			Cuprisulfat — 18				
271	0	1·0	1·14876	2	77·63	2	73·78
272	0·0787	1·0	1·14849	3	70·67	1	67·50
273	1·1236	1·0	1·14548	3	46·27	17	45·03
257	0	1·420	1·21085	5	78·31	3	74·59
258	1·240	0·850	1·12548	1	46·45	3	45·16
391	9·119	0·122	1·05244	1	39·94	4	38·94
			Kaliumchromat — 19				
238	0	1·0	1·13616	2	78·72	2	74·71
241	0·0786	1·0	1·13600	—	71·18	1	67·92
242	1·1225	1·0	1·13450	1	45·61	2	44·39
239	0	2·0	1·25293	2	81·51	2	77·61
240	0·0786	2·0	1·25210	3	68·52	5	65·85
243	1·1225	2·0	1·24300[3]	—	39·65	2	38·75
312	0	3·323	1·37816	5	84·32	9	80·57
313	↑ 49·61	0·1	1·0703	i	—	—	37·08
	↓ 0·396	3·00	1·34852	2	39·33	3	38·44
			Natriumthiosulfat — 20				
228	0	2·0	1·20919	4	81·58	4	77·53
230	0·0786	2·0	1·20877	10	67·75	1	65·03
232	1·1225	2·0	1·20293	11	39·83	1	38·92
229	0	4·005	1·36334	—	88·75	6	84·51
231	0·0786	4·0	1·36137	15	57·13	2	55·52
261	0	4·78	1·41286	16	91·80	1	87·42
262	0·137	4·79	1·40250	3	45·57	9	44·53

Die Dichte ist steigend.

[1] Neue Lösung zur Dichtebestimmung. [2] Steigend. [3] Schnell steigend.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	U	S	D	Abw.	T	Abw.	Osp.
			Primäres Kaliumphosphat — 21				
284	0	0·333	1·02766	2	76·75	11	72·55
381	0·0786	0·333	1·02830	2	72·43	3	68·69
282	0	1·0	1·08376	4	77·75	4	73·66
380	0·0786	1·0	1·08395	3	71·72	4	68·53
283	1·1225	1·0	1·08650	4	48·08	3	46·63
281	0	1·82	1·14576	2	78·68	2	74·71
305	1·1225	1·29	1·10712	1	46·97	3	45·63
306	5·401	0·75	1·07631	3	39·72	2	38·75
280	0	2·0	1·15811	1	78·78	4	74·85
397	22·25	0·139	1·06473	1	38·79	0	37·86
			Sekundäres Natriumphosphat — 22				
297	0	0·5	1·06148	1	77·11	3	73·00
298	0·0786	0·5	1·06187	3	70·92	1	67·44
299	1·1225	0·5	1·06583	2	47·14	4	45·72
301	0	0·82	1·10013	1	76·60	5	72·68
302	1·152	0·54	1·06989	1	45·72	3	44·40
360	3·621	0·374	1·05722	1	42·22	2	41·10
			Kaliumchlorat — 23				
202	0	0·5	1·03380	1	76·50	3	72·35
200	0·0786	0·5	1·03433	—	72·29	1	68·57
201	1·1225	0·5	1·04085	1	51·37	2	49·60
			Kaliumbromat — 24				
216	0	0·3	1·03289	1	76·79	2	72·51
217	0·0786	0·3	1·03349	1	72·46	4	68·73
218	1·1225	0·3	1·04033	2	51·71	5	49·91
			Kaliumferrocyanid — 25				
307	0	0·5	1·10563	2	77·47	2	73·48
308	0·0786	0·5	1·10558	2	70·58	2	67·28
309	1·1225	0·5	1·10607	2	45·99	5	44·71
			Kaliumferricyanid — 26				
244	0	1·0	1·14140	2	77·70	[1]	73·82
245	0·0786	1·0	1·14042	2	71·80	[1]	68·49
246	1·1225	1·0	1·13993	2	49·30	[2]	47·86

[1]) Anfangswert, stark zunehmend. [2]) Anfangswert, stark abnehmend.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	*U*	*S*	*D*	Abw.	*T*	Abw.	Osp.
			Salzsäure — 27				
74	0	1·0	1·01419	2	76·14	4	71·95
78	0·0561	1·0	1·01464	2	73·22	1	69·34
75	0·1707	1·0	1·01561	—	68·52	1	65·12
76	0·5612	1·0	1·01883	4	59·03	1	56·56
77	1·1225	1·0	1·02300	2	52·15	7	50·28
81	0	5·0	1·07198	3	75·26	1	71·38
80	0·0561	5·0	1·07205	3	72·55	1	68·94
83	0·2245	5·0	1·07250	3	66·66	2	63·64
79	0·5612	5·0	1·07343	2	59·94	2	57·54
82	1·1225	5·0	1·07398	—	54·24	0	52·31
85	0	10·0	1·12908	—	73·70	2	70·17
84	0·0561	10·0	1·12861	5	71·31	1	68·02
87	0·2245	10·0	1·12816	—	66·47	0	63·64
88	0·5612	10·0	1·12677	3	61·19	25	58·82
86	1·1225	10·0	1·12453	—	56·68	4	54·67

Die Salze waren reinste Präparate (zur Analyse) von Kahlbaum und Merck. Der Halogengehalt des $NaCl$, KCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, $HgCl_2$, KBr und KJ wurde volumetrisch ermittelt. Der Stickstoff des NH_4Cl und $NH_4(SO_4)_2$ nach Kjeldahl bestimmt. NH_4Cl, KBr, K_2SO_4, K_2CrO_4, K_3CyFe_6 und $KBrO_3$ umkristallisiert. $BaCl_2$, Na_2SO_4 und $MnSO_4$ durch Erhitzung abgewässert und wasserfrei abgewogen. $CaCl_2$, $6H_2O$—$AlCl_3 6H_2O$—$MgSO_4$, $5H_2O$—$ZnSO_4$, $7H_2O$—$CuSO_4$, $5H_2O$—$Na_2S_2O_3$, $5H_2O$—Na_2HPO_4, $2H_2O$ und K_4FeCy_6, $3H_2O$ wurden kristallwasserhaltig abgewogen. Die Reinheit der zwei Phosphate nach Sörensen wurde durch Glühung und Wägung kontrolliert.

Die Haltbarkeit bezüglich der Osp.

Manchmal ist geschrieben, dass Flüssigkeiten beim Stehenlassen ihre Osp. beträchtlich verändern. Deswegen habe ich die Osp. reinen Wassers gemessen, sowohl gleich nach der Destillation (direkt in dem Vorratsglas), als 1 Monat darauf; stets ergibt sich aber das gleiche Tropfengewicht (1 auf 1000). Die Osp. einer 1 norm. Aluminiumchloridlösung änderte sich im Verlauf eines Jahres weniger als 1 auf 400. Die verdünnten Lösungen von Urethan bewahrten ihre Osp. monatelang. Die hydrolysierten Salze spalten freilich das Urethan; die Geschwindigkeit dieses Vorgangs ist aber eine so geringe, dass die Osp. sich nicht merkbar ändert, bevor die Messungen beendigt worden sind. Da zwischen den mittleren Zeitpunkten von zwei Einzelbestimmungen mindestens $1^1/_2$ Stunden verlaufen, kann man aus der Übereinstimmung beurteilen, ob die Spaltung von Belang sei. Aus Tabelle 1 ersieht man, dass dies beinahe nimmer der Fall ist, auch nicht, wenn

die Dichte erheblich steigt (z. B. bei Lösungen von Kaliumchromat und Manganosulfat). Sogar bei Gegenwart von 10 mol. Salzsäure ist die Spaltung erst erkennbar mehrere Stunden nach der Herstellung der Lösung. Nur die mit Kaliumferricyanid versetzten Lösungen ändern sich zu schnell, um genaue Resultate geben zu können.

Die Genauigkeit.

Da die gemessenen Lösungen sehr verschiedenartige gewesen sind, ist die Genauigkeit natürlich auch etwas verschieden. Die mit Urethan gesättigten Lösungen sind am schwierigsten zu messen. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind die Abweichungen zweier unmittelbar nacheinander ausgeführten Bestimmungen am meisten kleiner als 1 auf 1000 ($^1/_{10}$%). Dies ist allerdings nicht die Genauigkeit der Ergebnisse, dieselbe erhält man nur, wenn man nach Verlauf langer Zeiträume neue Lösungen von möglichst der gleichen Zusammensetzung herstellt und misst. Die Abweichungen werden dann 1 auf 500, am häufigsten kleiner.

Als Beispiel seien folgende Messungen mitgeteilt. Lösungen von 10 g Urethan in 100 g Wasser wurden am 27. 3. 1924, 21. 5. 1924, 12. 3. 1925 und 18. 11. 1925 hergestellt und gemessen. Die Osp. betrugen 50·15, 50·24, 50·20 und 50·21. Die grösste Abweichung der Mittelzahl ist 1 auf 1000.

Forscher wie MORGAN[1]), HARKINS, SUGDEN und einzelne andere haben dieselbe oder beinahe dieselbe Genauigkeit erreicht; keineswegs in der Literatur habe ich indessen betreffs der Lösungen Ergebnisse gefunden, die durch eine kritische Durchmusterung auf grössere Genauigkeit deuteten, obwohl eine solche sehr häufig behauptet ist.

Die Resultate.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse meiner Messungen der Osp. zusammengestellt. Die Temperatur beträgt stets 25·00°.

Die Konzentrationen sind in Grammoleküle in 1000 g Wasser (nicht in 1000 g Lösung) angegeben und als Mol/1000 bezeichnet. Um den Zusammenhang mit anderen Konzentrationsausdrücken anzudeuten, seien nur die folgenden Beispiele hinzugefügt (Mol/Liter be-

[1]) MORGAN schreibt (z. B. Z. physikal. Chem. 77, 340. 1911), dass die Genauigkeit nur einigen Hundertstel eines Prozents entspricht. Eine kritische Vergleichung ihrer zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Messungen ergab nichtsdestoweniger eine Fehlergrenze von einem Zwanzigstel eines Prozents (1 auf 500).

zeichnet Anzahl Mol in 1 Liter Lösung, g/100 bedeutet Gramm Stoff in 100 g Wasser).

	Mol/1000	Mol/Liter	g/100	Prozent
Urethan . . .	1·1225	1·03	10·00	9·09
Urethan . . .	22·449	7·94	200·00	66·67
Urethan . . .	1·1225	1·01	10·00	8·63
Salz	1·000	0·90	5·85	5·05
Urethan . . .	22·449	7·88	200·00	65·39
Salz	1·000	0·35	5·85	1·91

Die Osp. — in dyn/cm — wurde nach einer in der zunächst folgenden Abhandlung erwähnten Methode berechnet. Im sechsten Stab der Tabelle 1 stehen die Mittelzahlen der Tropfengewichte, die in Milligramm angegeben sind, und deren grösste Abweichungen von den Mittelzahlen (in Hundertstel Milligramm) im siebenten Stab beigefügt sind. Dieselben sind sehr nahe von der gleichen Grösse, wie die entsprechenden Abweichungen in bezug auf die Osp.

Die Dichte bezieht sich auf Wasser bei 4° und ist auf luftleeren Raum reduziert. Im vierten Stab sind die Mittelzahlen mindestens zweier Bestimmungen angeführt. Im fünften Stab stehen die grössten Abweichungen der gefundenen Werte vom Mittel.

Die Ergebnisse der hier erwähnten Messungen werden in Abhandlung III dieser Reihe näher diskutiert und in übersichtlicher Weise behandelt. Die darauf folgenden Abhandlungen werden sich um die Löslichkeit (das Gleichgewicht) des Systems Urethan—Salz—Wasser, sowie die Dichte (Lösungsvolumen) handeln. Später erscheinen noch Abhandlungen über die theoretische Bedeutung der gewonnenen Resultate, und zwar besonders hinsichtlich der Oberflächenkonzentration und der Aktivität. (Diese Ausführungen sind bereits in meiner dänischen Schrift veröffentlicht.)

Zusammenfassung.

Der Einfluss der Salze auf die Osp. wässeriger Lösungen von einem kapillaraktiven Stoff, und zwar Urethan, ist gemessen worden. Zur Untersuchung wurden 26 Salze (und eine Säure) bei Konzentrationen bis auf die der gesättigten Lösungen benutzt. Die Osp. wurde bei 25·00° von 400 Lösungen gemessen. Alle Lösungen wurden durch Abwägung hergestellt.

Zur Messung wurde die Tropfengewichtsmethode und der von J. L. R. Morgan konstruierte Apparat benutzt.

Ein Verfahren zur Vermeidung des lästigen Zählens der Tropfen ist angegeben worden.

Die Abweichung zweier unmittelbar nacheinander ausgeführter Bestimmungen war am meisten kleiner als 1 auf 1000 ($^{1}/_{10}$%). Die Genauigkeit ist doch nicht höher als 1 auf 500 zu schätzen, welche immerhin von keiner anderen Methode betreffs Lösungen übertroffen worden ist.

Dem Vorstand des hiesigen Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. Chr. Winther, bin ich für sein freundliches Interesse zu grossem Danke verpflichtet.

Studien über die Oberflächenspannung von Lösungen.

II. Über die Berechnung der Oberflächenspannung aus dem Tropfengewicht[1]).

Von

Sven Palitzsch.

(Aus dem chemischen Laboratorium B der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 28.)

Die Berechnungsmethode von MORGAN, sowie die von HARKINS werden erörtert und die letztere leichter und schneller ausführbar gemacht. Es wird nachgewiesen, dass die Berechnungen von IREDALE sich von denen von HARKINS grundsätzlich nicht unterscheiden.

Als Grundlage der Berechnung der Oberflächenspannung (Osp.) aus dem Gewicht eines ausschliesslich durch sein eigenes Gewicht abfallenden Tropfens ist die sogenannte TATEs Gleichung[2]) zu benutzen: $wG = 2\pi r\gamma$. Es bedeutet: γ die Osp. in dyn/cm, w das Tropfengewicht in Milligramm, r den Radius der Tropfenfläche in Millimeter und G die Acceleration der Schwere in mg/mm.

Tropfenzahl und Osp.

Die Osp. ist demzufolge dem Tropfengewicht, aber nicht dem Volumen proportional; nichtsdestoweniger werden die Ergebnisse der Stalagmometermessungen am häufigsten, sogar in den neuesten Ab-

---

[1]) Vgl. die Fussnote 1 zur Abhandlung I, S. 379. Noch sei hinzugefügt, dass alle Tabellen, Beweisführungen usw. weit ausführlicher in meiner Habilitationsschrift wiedergegeben sind.

[2]) T. TATE, Philos. Mag. (4) **27**, 176 bis 180. 1864. Für Wassertropfen aus einem offenen Rohr mit unendlich dünnen Wänden gibt TATE die Beziehung an: $w = 5{\cdot}5 \cdot D$, wo D den Durchmesser in Zoll und w das Gewicht in Gramm bedeutet. Fallen die Tropfen indessen von einer massiven Holzstange ab, ist die Beziehung: $w = 0{\cdot}22 + 2{\cdot}7 \cdot D$. Die Abweichungen sind jedoch in beiden Fällen 3 bis 4%. Die Tropfenröhre, die MORGAN, TRAUBE usw. benutzen, entspricht massiven Stangen. Überdies enthält die Abhandlung keine Gleichung für Oberflächenspannung und Tropfengewicht. Deswegen scheint es nicht ganz berechtigt, eine Proportionalität zwischen Oberflächenspannung und Tropfengewicht, kaum zwischen Gewicht und Durchmesser, die Gesetze von TATE, noch weniger die obige Gleichung TATEs Gleichung zu nennen. Siehe auch die Bemerkungen MORGANs, Z. physikal. Chem. **63**, 151. 1908.

handlungen, nur durch die Tropfenzahlen, das ist die Anzahl von Tropfen, die einem gewissen Volumen entspricht, oder durch die relative Tropfenzahl im Verhältnis zu der des Wassers, angegeben. Dass dies zu durchaus irreleitenden Resultaten führt, ist meines Wissens bisher von niemand betont worden; es wäre daher hohe Zeit, diesen Umstand besonders hervorzuheben und ins einzelne zu erörtern.

Da Natriumchlorid das am liebsten verwendete Salz ist, wollen wir Tropfenvolumen und Osp. meiner Messungen (siehe Tabelle 1) zusammenstellen und dieselben hinsichtlich der Tropfenzahl ein wenig diskutieren. Je kleiner das Volumen des einzelnen Tropfens ist, je grösser wird natürlich die Tropfenzahl, und da eine grosse Tropfenzahl freilich einer kleinen Osp. entspricht, setzt man ohne weiteres voraus, dass die Tropfenzahl der Osp. umgekehrt proportional sei. Dies wäre auch richtig, wenn jede gemessene Flüssigkeit die gleiche Dichte hätte.

Mol/1000 *NaCl* .	0	1	2	3	4	5
Tropfenvolumen	76·50	75·16	74·18	73.55	72·90	72·59
Osp.	72·01	73·61	75·22	76·94	78·46	80·16

Aus den obenstehenden Messungen von Natriumchlorid ist indessen zu ersehen, dass die Tropfenzahl mit der Konzentration steigt, und dass demzufolge die daraus berechnete Osp. (die reziproke Tropfenzahl) sich erniedrigt, obwohl die wirkliche Osp. sich erhöht; und ein gleiches gilt immer, wenn die Dichte prozentual schneller als die Osp. steigt, was für fast jedes Salz zutrifft, und obendrein vielfach in weit höherem Grade als für Natriumchlorid (siehe Tabelle 1). Infolgedessen ist die Tropfenzahl (sowie das Tropfenvolumen) als ein durchaus wertloser Ausdruck der Osp. — sogar für die kleinsten Salzkonzentrationen anzusehen.

Morgans Methode.

Aus der Gleichung von Tate lässt sich die Osp. auch nicht genau berechnen, unter anderem weil die Tropfen am Rande der Tropfenfläche nicht abgerissen werden, sondern in einigem Abstand davon sich verengen und damit beim Abfallen einen Tropfenrest auf dem Tropfenrohr hinterlassen. Hat man die vielen auf sehr fraglichen Annahmen fussenden Berechnungen und Betrachtungen durchgelesen, die über diesen Tropfenrest veröffentlicht worden sind, versteht man, wie verdienstvoll und für die Wissenschaft nützlich es war, dass Morgan diesen gordischen Knoten zerhauen hat, und zwar mit der Waffe, die

nun von mehreren Forschern als die beste der Wissenschaft angesehen wird, nämlich eine grosse Reihe möglichst genauer und sorgfältig ausgeführter experimenteller Untersuchungen.

In einer langen Reihe von Abhandlungen hat MORGAN[1]) seine Berechnungsmethode theoretisch erörtert und experimentell bestätigt. Die Methode fusst auf die von ihm gefundene Tatsache, dass für dieselbe Osp. das Verhältnis des Tropfengewichts zum Durchmesser der Tropfenfläche, das nach TATE konstant sein würde, ein ziemlich flaches Minimum aufweist, wenn der Durchmesser von 4·5 bis 5·7 steigt, und überdies, dass das Verhältnis in diesem Bereich so nahe dieselbe Grösse hat, dass die daraus berechnete Osp. innerhalb der Fehlergrenze liegen (siehe Tabelle II und VII, MORGANS Abh. VIII). Mittels dieses nahezu konstanten Verhältnisses und durch Auswertung der Konstante der wohlbekannten Gleichung von RAMSAY und SHIELDS[2]) gelingt es ihm, die folgende Gleichung aufzustellen: $w = 0{\cdot}063972 \cdot 2\pi r \gamma$, eine Gleichung, die sich überaus gut bewährt hat. Man darf allerdings nicht übersehen, dass die Konstante nur mittels eines Wertes, der gewählt werden muss, berechnet werden kann. MORGAN wählte dazu eine Mittelzahl der genauesten Werte der Osp. des Benzols bei 20°. Ist diese Wahl eine unglückliche, so werden alle berechneten Werte der Osp. entsprechend unzutreffend. Die obige Gleichung hat gewiss dieselbe Gestalt wie die von TATE, die Konstante ist jedoch nicht $\frac{1}{G} = 0{\cdot}102$, sondern 0·06397 oder 40% niedriger. Folglich ist ein Korrektionsfaktor (ungefähr von derselben Grösse wie der späterhin von HARKINS gefundene) eingeführt. Ferner betont MORGAN sehr stark, dass die Tropfen eine sackgleiche (baglike) Gestalt haben müssen, weshalb der Durchmesser des Tropfenrohrs nach dem Verhältnis zwischen Osp. und Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit zu erwählen ist.

Harkins' Methode.

Der unangenehme Nachteil, dass verschiedene Flüssigkeiten je nach ihrer Osp. und Dichte mehrere verschiedene Tropfenröhren erfordern, haben nun HARKINS und seine Mitarbeiter[3]) ganz ver-

[1]) MORGAN, IV—VII: Z. physikal. Chem. **78**, 129, 148, 169, 185. 1911. VIII bis XVIII: J. Amer. Chem. Soc. **33**, 1060, 1275, 1713. 1911. **35**, 1249, 1505, 1750, 1759, 1821, 1834, 1847, 1856, 101. 1913. Zusammenfassung: J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1461. 1915. [2]) RAMSAY und SHIELDS, Z. physikal. Chem. **12**, 431. 1893. [3]) HARKINS und seine Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 228. 1916. HARKINS und BROWN, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 499. 1919.

mieden. Dank ihrer umfangreichen Präzisionsmessungen ist es möglich geworden, dasselbe Rohr zur Messung von Osp., die etwa 30 bis 120 dyn/cm beträgt, gleichgültig, ob die Dichte klein oder gross ist, zu benutzen.

Bereits 1906 hat LOHNSTEIN[1]) freilich gezeigt, dass der Faktor, der in TATEs Gleichung einzuführen ist, wahrscheinlich eine Funktion des Verhältnisses zwischen dem Radius des Tropfenrohrs und einer linearen dem Tropfen zugehörigen Grösse sei. Die Arbeit ist aber eine rein theoretische, und die Werte des Faktors sind zur Berechnung der heutigen sehr genauen experimentellen Resultate mit einer zu weiten Fehlergrenze belastet. Als lineare Grösse benutzte LOHNSTEIN die alte Kapillarkonstante (a^2), HARKINS dagegen eine weit leichter zugängliche Grösse, und zwar die Kubikwurzel des Volumens des Tropfens. Der Korrektionsfaktor wird somit: $k = f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$. Die Funktion k wird demzufolge gleich dem gemessenen Tropfengewicht, dividiert durch das mittels der einfachen Gleichung TATEs $w = 2\,\pi r \gamma$, berechnete Gewicht, und die Gleichung zur Berechnung der Osp. somit: $\gamma = wG : 2\,\pi r f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$.

Man hat dann nachzuweisen, dass der Korrektionsfaktor nur von Radius r und dem Volumen V, nicht aber von der Art der Flüssigkeit noch vom Rohrmaterial abhängig sei. Zu diesem Zweck hat HARKINS mehr als 15 Glasröhren und 20 Messingröhren, sowohl mit Wasser als mit Benzol untersucht bzw. berechnet, und dadurch gleichzeitig den Korrektionsfaktor k ermittelt. Eine graphische Darstellung zeigt deutlich, dass die Werte von k stets auf einer einzigen Kurve liegen. Die Einzelheiten der Berechnungen werden gleich unten näher erörtert.

Eine leichtere und schnellere Ausführungsweise der Berechnungen von Harkins.

Die von HARKINS veröffentlichte Tabelle für $f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$ und abgerundeten Werte von $\frac{r}{V^{1/3}}$ fand ich gleich anfangs allzu ungenau und

[1]) LOHNSTEIN, Ann. Phys. (4) **20**, 237, 606. 1906. **21**, 1045. 1906. **22**, 767. 1907. Polemik: Z. physikal. Chem. **64**, 686. 1908. Die Antwort von MORGAN: Z. physikal. Chem. **89**, 385. 1915.

auch zu mühevoll, um sie zu einer grösseren Reihe mit demselben Rohr ausgeführter Messungen anzuwenden.

Um diese Nachteile zu vermeiden, habe ich die Methode ein wenig verfeinert. Erstens trug ich $p = \frac{r}{V^{1/3}}$ als Abszisse und $k = f(p)$ als Ordinate im grossen Format auf Millimeterpapier auf und zeichnete dann durch die Punkte eine möglichst glatte Kurve. Aus den auf dieser Kurve abgelesenen zusammengehörigen Werten von p und k wurden $\left(\frac{1}{p}\right)^3$ und $\frac{1}{k}$ berechnet und zur Zeichnung einer anderen Kurve benutzt. Da diese Kurve, die auf dem grössten und wesentlichsten Teil

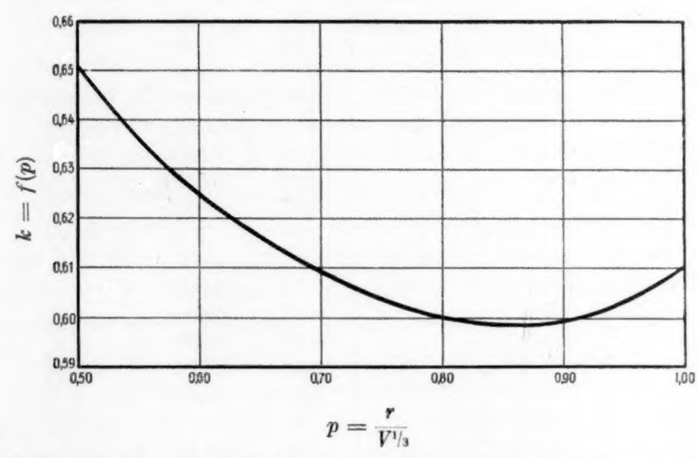


Fig. 1. Die Korrektionswerte von HARKINS, ausgeglichen von PALITZSCH (nach Tabelle 1).

geradlinig war, einen Buckel aufweist, wurde dieser ausgeglättet, die erste Kurve hieraus berechnet usw., bis die zwei Kurven völlig glatt und mit den experimentellen Punkten gut übereinstimmend verliefen. Die auf diese Weise interpolierte Kurve ist als Fig. 1 gezeichnet. Für abgerundete Werte von p sind die dazu gehörenden Werte von k in Tabelle 1 zusammengestellt. Die von HARKINS empfohlenen (gewiss auch durch Interpolation gefundenen) Werte sind zur Vergleichung beigefügt. Die Zahlen für p niedriger als 0·4 und höher als 1·1 habe ich ausgelassen, denn solche Röhren werden wahrscheinlich nie benutzt werden.

Tabelle 1. Ausgeglichene Werte von $k = f(p) = f(r/V^{1/3})$.

p	k	Harkins' k	p	k	Harkins' k
0·40	0·6830	0·6828	0·76	0·6029	
0·41	0·6798		0·77	0·6021	
0·42	0·6765		0·78	0·6012	
0·43	0·6733		0·79	0·6005	
0·44	0·6701		0·80	0·6000	0·6000
0·45	0·6668	0·6669	0·81	0·5995	
0·46	0·6635		0·82	0·5992	
0·47	0·6602		0·83	0·5990	
0·48	0·6570		0·84	0·5989	
0·49	0·6539		0·85	0·5988	0·5992
0·50	0·6508	0·6515	0·86	0·5988	
0·51	0·6477		0·87	0·5989	
0·52	0·6447		0·88	0·5990	
0·55	0·6417		0·89	0·5993	
0·53	0·6389		0·90	0·5996	0·5998
0·54	0·6362	0·6362	0·91	0·6000	
0·56	0·6336		0·92	0·6006	
0·57	0·6311		0·93	0·6013	
0·58	0·6288		0·94	0·6022	
0·59	0·6268		0·95	0·6034	0·6034
0·60	0·6249	0·6250	0·96	0·6047	
0·61	0·6231		0·97	0·6060	
0·62	0·6214		0·98	0·6074	
0·63	0·6197		0·99	0·6088	
0·64	0·6181		1·00	0·6103	0·6098
0·65	0·6166	0·6171	1·01	0·6118	
0·66	0·6151		1·02	0·6134	
0·67	0·6136		1·03	0·6151	
0·68	0·6121		1·04	0·6170	
0·69	0·6107		1·05	0·6190	0·6179
0·70	0·6094	0·6093	1·06	0·6210	
0·71	0·6082		1·07	0·6231	
0·72	0·6070		1·08	0·6253	
0·73	0·6059		1·09	0·6276	
0·74	0·6049		1·10	0·6299	0·6280
0·75	0·6039	0·6032			

Nach Harkins ist die Berechnung nun folgenderweise auszuführen: Aus dem Tropfengewicht wird das Volumen durch Division durch die Dichte (im Verhältnis zum Wasser bei 4°) berechnet und hieraus $\frac{r}{V^{1/3}}$; in der Tabelle sucht man das zugehörige k auf und berechnet die Osp. aus $\gamma = wG : 2\pi r k = wF$. Es wäre dann weitaus be-

quemer, eine Tabelle für V und F benutzen zu können. Eine solche Tabelle erhält man sehr einfach. Zunächst wird $\left(\frac{1}{p}\right)^3$ berechnet; diese Grösse ist nämlich gleich $\frac{V}{r^3}$ oder V für $r=1$; aus Tabelle 1 nimmt man die zu p entsprechenden Werte von k und berechnet $G : 2\,\pi r k = F$. Ist weiter der Radius des benutzten Rohrs gleich R, multipliziert man $\frac{1}{p}$ mit R^3 und hat dann das Volumen des gemessenen Tropfens. Durch graphische Interpolation der auf diese Weise ermittelten Werte stellt man schliesslich die erforderliche Tabelle für V und F auf. Die entsprechende Kurve ist sehr nahe einer geraden Linie, die Interpolation daher eine sehr leichte und genaue.

Die Berechnung ist nun überaus einfach: Das gefundene Tropfengewicht ist zunächst durch die Dichte zu dividieren, der dem hierdurch ermittelten Tropfenvolumen entsprechende Faktor ist aus der Tabelle herauszufinden, und das Produkt von diesem Faktor und Tropfengewicht wird gleich der Osp. in dyn/cm.

Jedes Tropfenrohr bedarf freilich seiner besonderen Tabelle, aber erstens hat das hier empfohlene Verfahren ja den Vorteil, nur ein einzelnes Rohr zur Messung von allerlei Flüssigkeiten zu erfordern, und zweitens ist die Berechnung der erwähnten Tabelle durchaus einfach und schnell auszuführen. Zu allen meinen Messungen habe ich nur ein einziges Rohr, dessen Radius 2·6694 mm betrug, benutzt. Die hierzu aufgestellte Tabelle ist nur in meiner dänischen Schrift (Tabelle 3) gedruckt worden, da sie nur zur Nachrechnung meiner Resultate dienen kann. Noch hinzuzufügen sei, dass ich stets das Tropfengewicht in Milligramm (nicht wie Harkins in Gramm) und das Volumen demgemäss in Kubikmillimeter (nicht in Kubikzentimeter) angegeben habe.

Die Messungen Harkins' sind bei 20°, die meinigen bei 25° ausgeführt worden. Folglich wird vorausgesetzt, dass die Korrektionen bei jeder Temperatur (jedenfalls bei 20° und 25°) genau die gleichen seien, wohl zu verstehen, für das gleiche Tropfenvolumen berechnet. Daraus folgt, dass die Korrektionen, die für das gleiche Tropfengewicht berechnet sind, sich ändern müssen, weil ja das Volumen sich mit der Temperatur vergrössert. Die Ergebnisse der vorläufigen Mitteilung von Harkins scheinen die hier genannte Voraussetzung berechtigt zu machen.

Tabelle 1. Ausgeglichene Werte von $k = f(p) = f(r/V^{1/3})$.

p	k	Harkins' k	p	k	Harkins' k
0·40	0·6830	0·6828	0·76	0·6029	
0·41	0·6798		0·77	0·6021	
0·42	0·6765		0·78	0·6012	
0·43	0·6733		0·79	0·6005	
0·44	0·6701		0·80	0·6000	0·6000
0·45	0·6668	0·6669	0·81	0·5995	
0·46	0·6635		0·82	0·5992	
0·47	0·6602		0·83	0·5990	
0·48	0·6570		0·84	0·5989	
0·49	0·6539		0·85	0·5988	0·5992
0·50	0·6508	0·6515	0·86	0·5988	
0·51	0·6477		0·87	0·5989	
0·52	0·6447		0·88	0·5990	
0·55	0·6417		0·89	0·5993	
0·53	0·6389		0·90	0·5996	0·5998
0·54	0·6362	0·6362	0·91	0·6000	
0·56	0·6336		0·92	0·6006	
0·57	0·6311		0·93	0·6013	
0·58	0·6288		0·94	0·6022	
0·59	0·6268		0·95	0·6034	0·6034
0·60	0·6249	0·6250	0·96	0·6047	
0·61	0·6231		0·97	0·6060	
0·62	0·6214		0·98	0·6074	
0·63	0·6197		0·99	0·6088	
0·64	0·6181		1·00	0·6103	0·6098
0·65	0·6166	0·6171	1·01	0·6118	
0·66	0·6151		1·02	0·6134	
0·67	0·6136		1·03	0·6151	
0·68	0·6121		1·04	0·6170	
0·69	0·6107		1·05	0·6190	0·6179
0·70	0·6094	0·6093	1·06	0·6210	
0·71	0·6082		1·07	0·6231	
0·72	0·6070		1·08	0·6253	
0·73	0·6059		1·09	0·6276	
0·74	0·6049		1·10	0·6299	0·6280
0·75	0·6039	0·6032			

Nach Harkins ist die Berechnung nun folgenderweise auszuführen: Aus dem Tropfengewicht wird das Volumen durch Division durch die Dichte (im Verhältnis zum Wasser bei 4°) berechnet und hieraus $\frac{r}{V^{1/3}}$; in der Tabelle sucht man das zugehörige k auf und berechnet die Osp. aus $\gamma = wG : 2\pi r k = wF$. Es wäre dann weitaus be-

quemer, eine Tabelle für V und F benutzen zu können. Eine solche Tabelle erhält man sehr einfach. Zunächst wird $\left(\frac{1}{p}\right)^3$ berechnet; diese Grösse ist nämlich gleich $\frac{V}{r^3}$ oder V für $r=1$; aus Tabelle 1 nimmt man die zu p entsprechenden Werte von k und berechnet $G:2\,\pi r k = F$. Ist weiter der Radius des benutzten Rohrs gleich R, multipliziert man $\frac{1}{p}$ mit R^3 und hat dann das Volumen des gemessenen Tropfens. Durch graphische Interpolation der auf diese Weise ermittelten Werte stellt man schliesslich die erforderliche Tabelle für V und F auf. Die entsprechende Kurve ist sehr nahe einer geraden Linie, die Interpolation daher eine sehr leichte und genaue.

Die Berechnung ist nun überaus einfach: Das gefundene Tropfengewicht ist zunächst durch die Dichte zu dividieren, der dem hierdurch ermittelten Tropfenvolumen entsprechende Faktor ist aus der Tabelle herauszufinden, und das Produkt von diesem Faktor und Tropfengewicht wird gleich der Osp. in dyn/cm.

Jedes Tropfenrohr bedarf freilich seiner besonderen Tabelle, aber erstens hat das hier empfohlene Verfahren ja den Vorteil, nur ein einzelnes Rohr zur Messung von allerlei Flüssigkeiten zu erfordern, und zweitens ist die Berechnung der erwähnten Tabelle durchaus einfach und schnell auszuführen. Zu allen meinen Messungen habe ich nur ein einziges Rohr, dessen Radius 2·6694 mm betrug, benutzt. Die hierzu aufgestellte Tabelle ist nur in meiner dänischen Schrift (Tabelle 3) gedruckt worden, da sie nur zur Nachrechnung meiner Resultate dienen kann. Noch hinzuzufügen sei, dass ich stets das Tropfengewicht in Milligramm (nicht wie HARKINS in Gramm) und das Volumen demgemäss in Kubikmillimeter (nicht in Kubikzentimeter) angegeben habe.

Die Messungen HARKINS' sind bei 20°, die meinigen bei 25° ausgeführt worden. Folglich wird vorausgesetzt, dass die Korrektionen bei jeder Temperatur (jedenfalls bei 20° und 25°) genau die gleichen seien, wohl zu verstehen, für das gleiche Tropfenvolumen berechnet. Daraus folgt, dass die Korrektionen, die für das gleiche Tropfengewicht berechnet sind, sich ändern müssen, weil ja das Volumen sich mit der Temperatur vergrössert. Die Ergebnisse der vorläufigen Mitteilung von HARKINS scheinen die hier genannte Voraussetzung berechtigt zu machen.

Berechnung des Radius des Tropfenrohrs aus dem Tropfengewicht.

Um die Korrektionen berechnen zu können, ist es notwendig, die Grösse des Radius zu kennen. Da mehrere frühere Untersucher diese Grösse nicht gemessen haben, und da eine direkte Längenmessung sehr leicht die sorgfältig geschliffenen Röhren beschädigen kann, wäre es wünschenswert, eine Methode zur Bestimmung des Radius mittels des Tropfengewichts von Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, deren Osp. genau bekannt ist, zu haben.

Mit Hilfe von Harkins Tabelle (I, S. 512, loc. cit.) wäre es möglich, den Radius annäherungsweise zu bestimmen, wenn nur die Temperatur sowie die Schwere dieselben wären. Um mein diesbezügliches Verfahren am leichtesten klar zu machen, werde ich die Ausrechnung des Radius meines eigenen Tropfenrohrs durchgehen.

Ein von meinem Rohr bei 25° abgefallener Wassertropfen wiegt 76·28 mg. Bei 20° würde derselbe dann 76·28 · 72·80 : 72·01 = 77·117 wiegen. Hier ist 72·80 die von Harkins benutzte Osp. bei 20° (die Grundlage der Berechnung) und 72·01 ist die Osp. bei 25°, und zwar aus Morgans Messungen, aber mit Harkins' Korrektionen ausgerechnet (siehe unten). Dabei ist zu erinnern, dass der Temperaturkoeffizient, je nachdem man mit oder ohne Korrektionen rechnet, verschieden herauskommt. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass G (die Acceleration der Schwere) in Kopenhagen 9·8156, in Chicago, wo Harkins seine Messungen ausgeführt hat, indessen 9·8027 beträgt, und demzufolge würde das Tropfengewicht meines Rohrs in Chicago 77·218 sein. Durch Interpolation der Tabelle von Harkins ergibt sich dann $r = 2{\cdot}6676$ mm. Um zunächst die Korrektionen aufzufinden, berechnet man ja $\frac{r}{V^{1/3}} = 0{\cdot}6284$ und aus Tabelle 1 das entsprechende $k = 0{\cdot}6200$, und weiter r aus $72{\cdot}01 = 76{\cdot}28 \frac{9{\cdot}8156}{2\pi r \cdot 0{\cdot}6200}$, woraus $r = 2{\cdot}6691$. Dieses r gibt nun $p = 2{\cdot}6691 : 4{\cdot}2451 = 0{\cdot}6287$ und hierzu entspricht $k = 0{\cdot}6199$. Dieses k gibt weiter $r = 2{\cdot}6694$ und dieses r wieder $k = 0{\cdot}6199$. Man fährt folglich fort, bis k und r einander entsprechen.

Der zugrunde der Berechnung liegende Wert der Osp.

Da alle Messungen Harkins' bei 20° ausgeführt worden sind, und da ich wünschte meine bei 25° ausgeführten Messungen mittels Harkins' Korrektionen auszurechnen, hatte ich den Wert, der bei 25°

dem Wert 72·80 bei 20° entsprach, aufzufinden. Meiner Meinung nach waren MORGANS Messungen[1]) der Osp. des Wassers die genauesten, die damals (1923) zur Verfügung standen. Um diese zu benutzen, wäre es dann zuerst nötig, den Radius des Tropfenrohres MORGANS durch meine Methode (siehe vorigen Abschnitt) zu ermitteln und danach die Zahlen MORGANS mit HARKINS' Korrektionsmethode umzurechnen.

Die in dieser Weise berechnete Osp. des Wassers beträgt bei 25° 72·01, und diesen Wert habe ich stets als Grundlage der Berechnung benutzt[2]).

Die Osp. des Benzols.

Um zu prüfen, ob mein Tropfenrohr — und meine Berechnungsmethode — auch richtige Werte für sehr niedrige Osp. gäbe, habe ich die Osp. von sorgfältig gereinigtem Benzol gemessen. Es ergibt sich 28·26 dyn/cm. SUGDEN[3]), der Benzol mit besonders hoher Genauigkeit gemessen hat, fand 28·23. Dieser Wert ist mit HARKINS' Korrektionen ausgerechnet, mit den meinigen wird die Osp. 28·25. Rechnet man ferner meine Messung nach MORGAN aus, erhält man 27·25, während MORGAN[4]) 27·26 angibt. Die Übereinstimmung ist demzufolge eine ausgezeichnete, und ausserdem ist die Berechnung des Radius meines Tropfenrohres in schönster Weise bestätigt.

Iredales Methode.

1923 hat THOMAS IREDALE[5]) eine Berechnungsmethode veröffentlicht und er glaubt augenscheinlich, dass dieselbe eine ganz andere und ausserdem eine viel bessere Methode als diejenige von HARKINS wäre. Mittels der hier mehrmals erwähnten Messungen HARKINS' hat IREDALE eine Tabelle über das Verhältnis zwischen dem Radius des Tropfenrohrs r_1 und dem Radius r_2 des abfallenden Tropfens, vorausgesetzt, dass der letzte kugelförmig sei, berechnet. Dass dies nicht ganz zutreffend ist, ist von geringem Belang, ebenso, dass IREDALE

[1]) MORGAN, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 1275. 1911. [2]) RICHARDS, SPEYERS und CARVER, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1196. 1924, haben für Wasser die Gleichung berechnet: $r = 75{\cdot}89 \div 0{\cdot}1584t + 0{\cdot}00023t^2$, es ergibt 72·07 bei 25°. Neuerdings hat HARKINS den Wert 72·03 benutzt (J. Amer. Chem. Soc. **48**, 604. 1926. [3]) SUGDEN, J. Chem. Soc. London **125**, 32. 1924. [4]) MORGAN, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1461. 1915. [5]) THOMAS IREDALE, Philos. Mag. **45**, 1088. 1923.

stillschweigend annimmt, dass die Korrektionen völlig unabhängig von der Temperatur seien.

Der Nachweis, dass IREDALE gar keine von HARKINS' Methode grundsätzlich verschiedene Methode hervorgebracht hat, führe ich folgendermassen durch. Zunächst folgen wir dem Gang der Berechnung IREDALES. Aus dem Gewicht eines von einem Rohr mit Radius r_3 fallenden Tropfens wird das Volumen, daraus der Radius r_4, und schliesslich $\frac{r_3}{r_4}$ berechnet. Aus der Tabelle nimmt man dann das r_1, das dem gleichen Verhältnis entspricht, es ist der Radius desjenigen Rohrs, an welchem der Tropfen von Wasser bzw. Benzol das gleiche Verhältnis zwischen Rohrradius und Tropfenradius wie die untersuchte Flüssigkeit aufweist $\left(\frac{r_1}{r_2} = \frac{r_3}{r_4}\right)$. IREDALE nennt solche Tropfen symmetrische. Endlich wird $\frac{r_1}{r_3}$ in WORTHINGTONS[1]) alte Gleichung eingesetzt:

$$K^2 = \left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2 = \frac{T_1 \varrho_2}{T_2 \varrho_1}.$$

Es bedeutet T_1 und T_2 die Osp. und ϱ_1 und ϱ_2 die Dichte von zwei Flüssigkeiten. Demzufolge ist auch hier unbedingt notwendig, einen Wert zu wählen und denselben als Grundlage der Berechnung zu benutzen.

Zur Vergleichung führen wir nun in HARKINS' Berechnungen Radien statt Volumen ein. Wir haben, wie oben auseinandergesetzt:

$$f\left(\frac{r_1}{V^{1/3}}\right) = w_1 G : 2\pi r_1 T_1, \quad \text{wo} \quad w_1 = \frac{4}{3}\pi r_2^3 \varrho_1.$$

Für eine beliebige Flüssigkeit

$$T_2 = \frac{w_2 G}{2\pi r_3 f\left(\frac{r_1}{V^{1/3}}\right)} = \frac{\frac{4}{3}\cdot \pi r_4^3 \varrho_2 \cdot G \cdot 2\pi r_1 T_1}{2\pi r_3 \cdot G \cdot \frac{4}{3}\pi r_2^3 \varrho_1}$$

und somit

$$\frac{T_1 \varrho_2}{T_2 \varrho_1} = \left(\frac{r_2}{r_4}\right)^3 \cdot \frac{r_3}{r}. \tag{a}$$

---

[1]) WORTHINGTON, Proc. Royal Soc. London **32**, 362. 1881.

Um HARKINS' Tabelle benutzen zu können, ist es ja eine absolute Bedingung, dass $\frac{r}{V^{1/3}}$ genau den gleichen Wert für Wasser, sowie für eine beliebige Flüssigkeit besitzt, d. h. die Tropfen sollen symmetrisch sein und demgemäss:

$$\frac{r_1}{V_1^{1/3}} = \frac{r_3}{V_2^{1/3}}; \quad \frac{r_1}{r_2\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3}} = \frac{r_3}{r_4\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3}}$$

und somit $r_1 r_4 = r_3 r_2$, welches in (a) eingeführt, gibt

$$\frac{T_1 \varrho_2}{T_2 \varrho_1} = \left(\frac{r_2}{r_4}\right)^2 = \left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2$$

und diese ist ja gerade die Gleichung von WORTHINGTON.

Die zwei Berechnungsmethoden fussen dann auf völlig identischen Prinzipien und Gleichungen — übrigens auch auf dieselben Messungen der Korrektionsfaktoren, nämlich der von HARKINS. IREDALES Methode sei daher als nicht erforderlich dahinzustellen[1]).

Sehr bemerkenswert ist es, dass bereits WORTHINGTON dasjenige Prinzip erkannt hat, dem MORGAN eine überaus entscheidende Bedeutung beigelegt hat, und dasselbe, dass das fundamentale in LOHNSTEINS und HARKINS' Berechnungen ist.

Wenn man mit allem diesem zurechtgekommen ist, wird es etwas aufreizend gefühlt, die vielen höhnischen Worte, die IREDALE über HARKINS' Arbeiten geschrieben hat, zu lesen. Überdies haben dieselben Worte andere englische Forscher [GOARD und RIDEAL[2])] zu gerade so grundlose Bemerkungen verlockt, z. B.: "This term is open to the objection that equation (2) (es gilt LOHNSTEINS und HARKINS Gleichung) has no meaning whatsoewer, theoretical or practical." Wäre dies berechtigt, würden GOARD und RIDEALS nach IREDALES Methode ausgeführten Berechnungen auch bedeutungslos sein.

Schluss.

Weil die Ausrechnung mit Korrektionsfaktoren mehr oder weniger genau und korrekt durchgeführt werden kann, ist es bestimmt anzuraten, niemals allein die korrigierten Werte zu veröffentlichen, sondern immer noch die ermittelten Tropfengewichte, sowie das Gewicht von Wasser- bzw. Benzoltropfen von dem gleichen Rohr oder dessen Radius anzugeben.

---

[1]) Vgl. MITCHELI, Philos. Mag. (7) 3, 581. 1927. [2]) GOARD und RIDEAL, J. Chem. Soc. London 127, 781. 1925.

Zusammenfassung.

Die sogenannte Tropfenzahl (auch die relative) ist ein bedeutungsloser Ausdruck der Osp., besonders in betreff der Salzlösungen. Eine Erhöhung der Osp. ergibt sich in vielen Fällen als eine Erniedrigung.

Die Berechnungsmethode von Morgan, sowie die von Harkins sind kürzlich erörtert worden und die letzte etwas verbessert. Die Interpolation wurde verfeinert und die Ausführungsweise viel einfacher und schneller gemacht.

Der Radius der Tropfenfläche wurde aus dem Tropfengewicht von Wasser berechnet und weiter die ganze Berechnungsweise durch Messung und Berechnung der Osp. des Benzols bestätigt.

Dass Iredales Methode in bezug auf Prinzipien und Gleichungen durchaus die gleiche wie die von Harkins ausgearbeitete Methode ist, wurde mathematisch nachgewiesen.

Studien über die Oberflächenspannung von Lösungen.

III. Der Einfluss der Salze auf die Oberflächenspannung wässeriger Urethanlösungen. Besprechung der Ergebnisse[1].

Von

Sven Palitzsch.

(Aus dem chemischen Laboratorium B der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 25 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 28.)

Die in Abhandlung I in tabellarischer Form wiedergegebenen Resultate werden in übersichtlicher Weise dargelegt, die entscheidende Bedeutung der Wahl von Variabeln hervorgehoben und klargelegt. Die maximale Verminderung der Oberflächenspannung wird als ein der Salzwirkung gekennzeichnender Ausdruck empfohlen. Ferner werden die Wirkung der Salzsäure (auch bezüglich Glykokoll), die Grenzflächenspannung der zwei im Gleichgewicht stehenden Schichten, die Lösungen von Magnesiumsulfat, Urethan und Wasser bilden, sowie die Oberflächenspannung von reinen Salzlösungen besprochen.

A. Über die Beziehung der Salzwirkung zur Konzentration und über deren graphische Darstellung.

Eine Untersuchung über die Salzwirkung auf irgendeine Eigenschaft einer Lösung von einem organischen Stoff wird man unwillkürlich derart anstellen, dass man sich zuerst eine Lösung mit einer beliebigen Konzentration des betreffenden Stoffs herstellt, um darauf die Änderung der Eigenschaft dieser Lösung mit steigender Salzkonzentration zu verfolgen. Die meisten früheren Forscher haben auch derartig verfahren; allerdings ergeben sich jedoch die Resultate in sehr verwirrender Form, indem ein und dasselbe Salz auf anscheinend sehr verwickelte Weise bald erhöhend, bald erniedrigend wirken kann.

Im Gegensatz hierzu ergeben sich die Wirkungen als durchaus gleichartig und leicht übersichtlich, wenn man umgekehrt die Salzmenge konstant hält und die Menge des vom Salz beeinflussten Stoffs variieren lässt. Die zugehörigen Kurven bekommen dann — in bezug auf jede Salzkonzentration — eine ganz ähnliche Form, wie die der salzfreien Lösungen.

Sei die betreffende Eigenschaft nun die Osp. (d. h. Oberflächenspannung) und der organische Stoff Urethan, dann erhält man

[1]) Vgl. Fussnote 1 zur Abhandlung I, S. 379.

eine Kurvenschar, deren einzelne Kurven mit steigender Salzmenge ihren Anfangspunkt immer ferner von dem Nullpunkt des Koordinatensystems haben. Während nunmehr die Osp. der salzhaltigen Lösungen sich mit wachsender Konzentration schneller vermindert als die der salzfreien, müssen die Kurven einander schneiden. Inbetreff des Urethans rücken diese Schnittpunkte mit steigendem Salzgehalt gegen kleinere Urethankonzentrationen.

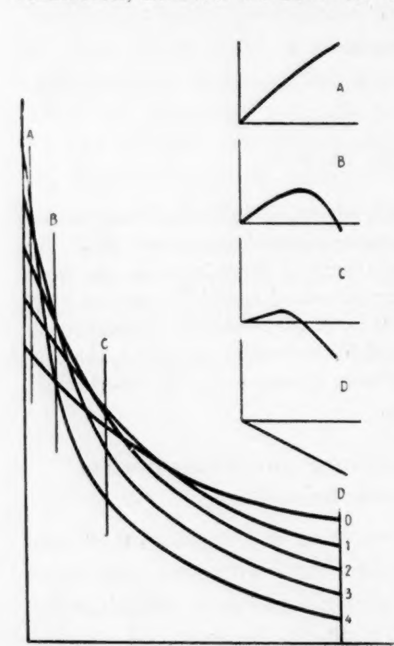


Fig. 1. Typische Kurven der Osp. von salzhaltigen Urethanlösungen. Die grossen Kurven beziehen sich auf Lösungen von konstanten Salz- und steigenden Urethanmengen, die kleinen auf Lösungen von konstanten Urethan- und steigenden Salzmengen. Die Ordinaten der letzteren sind von der halben Grösse der ersteren.

Gerade diese Umstände verursachen die Nachteile des zuerst erwähnten üblichen Verfahrens. Um die Verhältnisse aufzuklären, habe ich Fig. 1 gezeichnet. Die grossen Kurven zeigen den typischen Verlauf für konstante Salz- und variierende Urethanmengen, und daraus sind die kleinen Kurven, die auf konstante Urethan- und variierende Salzmengen bezogen sind, konstruiert worden. Weitere Erklärung ist gewiss nicht nötig.

Selbstverständlich geben die beiden Kurvenscharen Ausdrücke für genau die gleichen Verhältnisse, nichtsdestoweniger scheint es mir nicht ohne Belang, den Zusammenhang sowie den Unterschied, die zwei Darstellungsweisen klarzulegen, und dadurch die anscheinenden Widersprüche aufzuheben, welche darin liegen, dass die Osp., selbst wenn es sich um Lösungen von dem gleichen Salz und dem gleichen Stoff handelt, sich mit steigender Salzmenge sowohl erhöht als erniedrigt, sowie auch zuerst erhöht und danach erniedrigt. Verfügt man nur über wenige Messungen und ist die Konzentration des organischen Stoffs nicht einmal ermittelt, werden die Ergebnisse sehr häufig als anscheinend völlig unvereinbar und sehr „launenhaft“ hervortreten.

B. Die Oberflächenspannung von Urethanlösungen, die bzw. kein Salz, Natrium-, Kalium- oder Lithiumchlorid enthalten.

Bezüglich der salzfreien Urethanlösungen[1]) ändert sich die Osp. mit der Konzentration auf ähnliche Weise, wie die der Lösungen anderer kapillaraktiven Stoffe, wie z. B. Alkohole und Fettsäuren. Bei kleineren Konzentrationen vermindert sich die Osp. sehr stark, bei grösseren sehr wenig.

Die Resultate sind in dem allerersten Abschnitt der Tabelle 1 (Abh. I) wiedergegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Die nie-

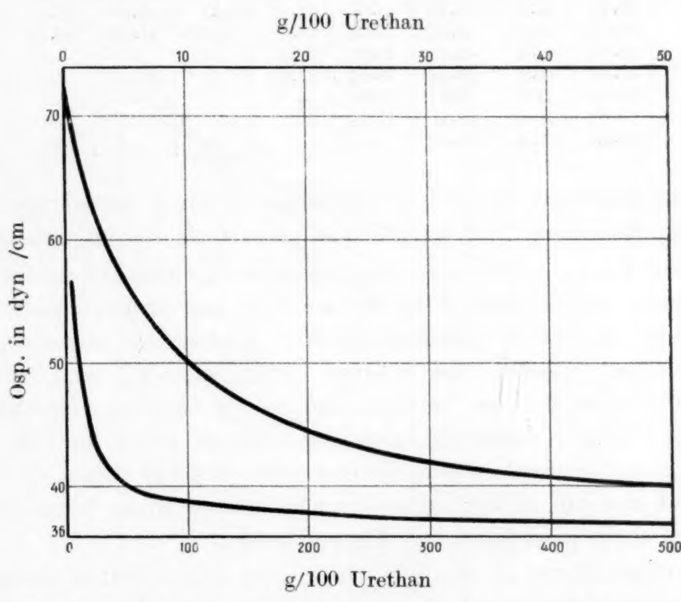


Fig. 2. Osp. der Lösungen von Urethan (Gramm in 100 g Wasser).

drigste gemessene Osp., die 37·04 beträgt, ist die der gesättigten Lösung, die 473 g Urethan in 100 g Wasser enthält (82·56%). Um sowohl den anfänglichen, wie den letzten Teil der Kurve deutlich zu zeigen,

[1]) Genaue Messungen der Osp. von Urethanlösungen liegen nicht vor. Bei 20° habe ich die Osp. weniger Lösungen, aber nur mit Stalagmometer gemessen (Medd. Carlsberg Lab. Nr. 4. 1919. J. Amer. Chem. Soc. **41**, 61. 1919). v. Issekutz (Biochem. Ztschr. **88**, 213. 1918) gibt einige Werte bei 20° bis 22° und 39° bis 41° an. Rona und v. Toth (Biochem. Ztschr. **64**, 288. 1914) hat bei 18° und Traube (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 3184. 1909) bei 15° je eine einzelne Messung.

Tabelle 1. Osp. der Lösungen von Urethan und Natriumchlorid. Konzentrationen: Mol Salz in 1000 g Wasser und Gramm Urethan in 100 g Wasser.

Urethan	NaCl								
	0·0	0·5	1·0	2·0	3·0	4·0	5·0	ca 6·0	
0·0	72·01	72·8	73·61	75·22	76·94	78·46	80·16	82·04	(6·12)
0·05	71·70	72·5	73·2	74·7	76·26	77·7	79·12	80·9	—
0·5	69·42	69·92	70·2	70·78	71·11	71·22	71·08	—	—
0·7	68·56	68·8	69·09	69·33	69·31	69·00	68·58	—	—
1·0	67·32	67·47	67·48	67·3	66·86	66·4	65·80	64·03	(6·12)
2·0	63·52	63·3	63·01	62·2	61·09	59·9	58·53	57·0	—
5·0	56·45	55·9	55·11	53·5	51·78	50·1	48·18	46·08	(5·96)
10	50·21	49·3	48·52	46·67	44·83	42·98	41·09	39·44	5·86)
25	43·04	42·3	41·55	39·9	38·4	—	—	—	—
40	40·81	40·2	39·68	38·66	37·6	—	—	—	—
60	39·66	39·2	38·82	38·0	—	—	—	—	—
100	38·80	38·5	38·21	37·64	—	—	—	—	—
200	37·96	37·8	37·61	—	—	—	—	—	—

sind die Abszissen in zwei verschiedenen Grössen aufgetragen; die Abszisse des oberen Teils ist zehnmal grösser als die des unteren.

Eine Kurve mit den Konzentrationen in Gewichtsprozent bzw. Molaritäten ausgedrückt, wird eine ähnliche, nur etwas flachere Form aufweisen; ihr letzter Teil wird erheblich gekürzt und beinahe geradlinig werden. Werden diese Kurven verlängert, wird bei 100% eine Osp., die 36·80 dyn/cm beträgt, und die ja der Osp. unterkühltes flüssiges Urethan entspricht, abgelesen. Werde weiter die Osp. nach Morgan ausgerechnet, würde die Kurve etwas höher liegen, sie würde um 0·14 dyn/cm höher anfangen und 1·30 dyn/cm höher enden, übrigens einen ganz ähnlichen Verlauf haben.

Natriumchlorid ist das Salz, das ich am gründlichsten untersucht habe; seine Wirkung ist als vorbildlich zu betrachten, obwohl für andere Salze ausgeprägte Abweichungen in jeder Beziehung gefunden sind.

In Tabelle 1 habe ich sowohl die gemessene Osp. (die Zahlen mit zwei Dezimalen), als auch einige interpolierte Werte (mit einer Dezimale) zusammengestellt. Die senkrechten Stäbe zeigen, wie die Osp. sich mit konstanten Salz- und variierenden Urethanmengen vermindert, und die wagerechten Stäbe die Veränderung der Osp. von Lösungen mit konstanten Urethan- und variierenden Salzmengen. Die zugehörigen Kurven sind auf Fig. 3 bzw. Fig. 4 abgebildet worden.

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, wie die Kurven einander schneiden und wie die Schnittpunkte sich gegen kleinere Urethankonzentrationen verschieben, und zwar

Mol/1000 Salz	1·0	2·0	3·0	4·0
g/100 Urethan	1·20	1·00	0·85	0·75.

Fig. 3. Osp. der Lösungen von konstanten Mengen von Natriumchlorid (0, 1, 3, 5 Mol in 1000 g Wasser) und steigenden Urethanmengen (Gramm in 100 g Wasser). Tabelle 1.

Bei hohen Urethankonzentrationen nähern alle Kurven (konstante Salzmenge) sich einander (siehe Fig. 3) und demzufolge lässt die Osp. der in bezug auf Urethan sehr konzentrierten Lösungen sich nur im geringen Grad verändern. Es ist daher zu erwarten, dass die Osp. der völlig gesättigten Lösungen die gleichen sind, trotzdem der Gehalt an Urethan infolge der durch das Salz hervorgerufenen Verminderung der Löslichkeit ein sehr verschiedener ist. Dies trifft einigermassen,

nicht aber völlig zu. Wird ferner der Unterschied zwischen der Osp. der salzfreien und der der salzhaltigen Lösung, worin die Urethanmengen die gleichen sind, ausgerechnet, wird ersichtlich, dass die Salzwirkung (ausser bei der urethanfreien Lösung) ein Maximum aufweist, und dass dasselbe fast unabhängig der Salzmenge bei dergleichen

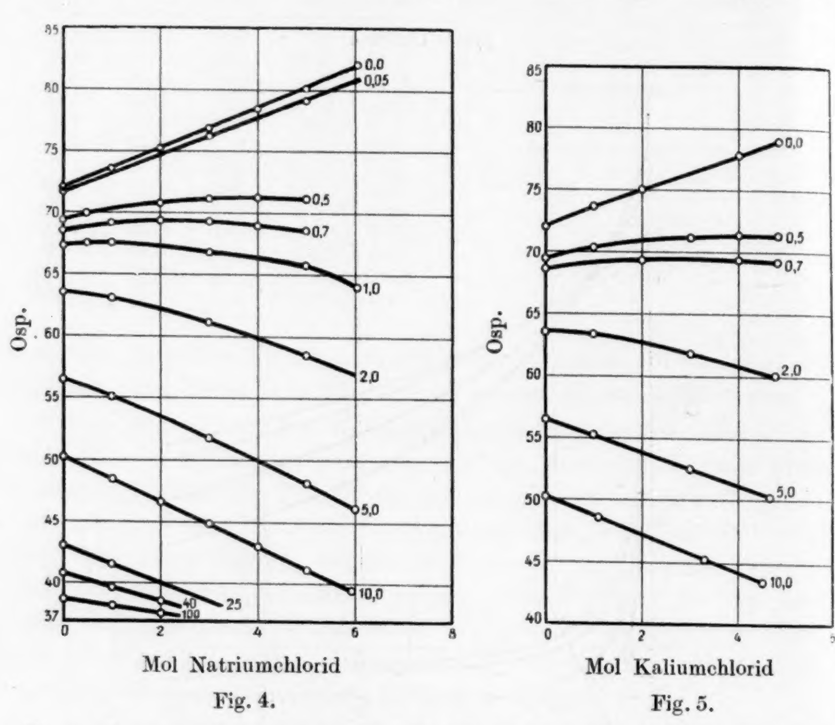


Fig. 4. Osp. der Lösungen von 0·0, 0·05, 0·5, 0·7, 1·0, 2·0, 5·0, 10·0 g Urethan in 100 g Wasser und steigenden Mengen Natriumchlorid (Mol in 1000 g Wasser). Tabelle 1.

Fig. 5. Osp. der Lösungen von Urethan und Kaliumchlorid. Konzentration wie auf Fig. 4.

Urethankonzentrationen liegt, und zwar betreffs Natriumchlorids bei 10 g Urethan in 100 g Wasser.

Von Kaliumchlorid ist die Wirkung eine der von Natriumchlorid ziemlich ähnliche, nur ein wenig schwächere (Fig. 5). Bei diesem Salz begegnete ich ein Verhalten, das ich bei keinem anderen Salz wiedergefunden habe. Verschiedene Präparate ergaben etwas voneinander abweichende Resultate (eine kleine Auswahl von diesbezüglichen Messungen ist in Tabelle 2 zu ersehen) ungeachtet jedes Präparat

Tabelle 2. Osp. der Lösungen von Urethan und zwei Kaliumchloridpräparaten. (A = Merck I, umkristallisiert, nicht geglüht und B = Kahlbaum I, nicht geglüht.)

KCl	Urethan	A Osp.	B Osp.	Differenz
1·0	0·0	73·46	73·64	0·18
1·0	0·1	72·82	72·96	0·16
1·0	0·5	70·06	70·35	0·29
1·0	2·0	63·06	63·29	0·23
2·0	0·0	74·84	75·06	0·22
2·0	0·7	69·01	69·29	0·28
3·0	0·0	76·46[1])	76·48	0·02
3·0	0·1	75·06	75·29	0·23
3·0	0·5	70·63	71·13	0·50
3·0	2·0	60·72	61·81	1·09
4·0	0·0	77·51	77·85	0·34
4·0	0·5	70·79	71·34	0·55
4·0	0·7	68·91	69·35	0·44

(ausser Kahlbaum II) genau (1 auf 300) die gleiche Menge Chlor, titrimetrisch bestimmt, enthielt. Die Abweichungen sind folglich einem zu grossen Wassergehalt nicht zuzuschreiben. Eine kleine Menge eines anderen Chlorids schadet nichts, denn die Wirkungen der Chloride sind recht gleichartig. Eine Verunreinigung durch einen kapillaraktiven Stoff (welche natürlich sorgfältig vermieden wurde) gibt auch keine befriedigende Erklärung. Hinsichtlich vieler anderer Salze ist jedoch zu betonen, dass meine Messungen sehr genau mit denselben anderer Forscher — und damit anderer Präparate — übereinstimmen (siehe Abschnitt G).

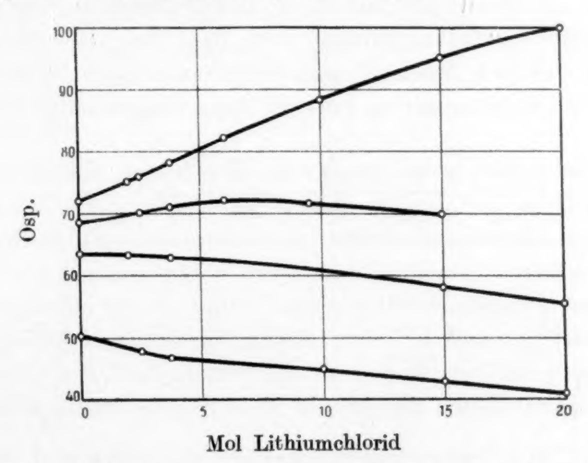


Fig. 6. Osp. der Lösungen von 0·0 g (die oberste), 0·7, 2·0, 10·0 g (die unterste Kurve) Urethan und steigender Menge Lithiumchlorid.

---

[1]) Geglüht.

Alle Präparate waren „zur Analyse". Das umkristallisierte Salz wurde nach Abnutschung und Trocknung auf Filtrierpapier weiter in einem Trockenschrank bei 100° bis 120° getrocknet. Kahlbaum II enthielt ein wenig Ammoniumchlorid, doch höchstens 0·5%. Zu allen in Abhandlung I erwähnten Messungen ist Kahlbaum I (nicht geglüht) benutzt.

Da Lithiumchlorid in wässeriger Lösung wahrscheinlich stark hydratisiert ist, wäre zu erwarten, dass seine Wirkung eine grössere als die der anderen Salze sei. Das Gegenteil war weitgehendermassen der Fall (vgl. Fig. 6); vielmehr vermindert die Wirkung sich sehr schnell mit wachsender Konzentration des Lithiumchlorids.

C. Zwei Grössen, die zur Charakterisierung der Wirkung eines Salzes dienen können.

Wie oben erwähnt, sind sämtliche Kurven, die sich auf konstanten Salzgehalt beziehen, einander sehr ähnliche, und deshalb möchte es möglich sein, dieselben durch ganz gleichförmige Gleichungen auszudrücken, in welchen nur die Konstanten nach Art und Gehalt der Salze variierten. Es ist noch nicht gelungen, derartige Gleichungen aufzustellen (wie in einer späteren Abhandlung ausführlich besprochen werden wird). Vorläufig sind indessen nur die Grössen der betreffenden Konstanten von Interesse.

Nach Durchprüfung einer Reihe mathematischer Funktionen[1]) bin ich davon überzeugt, dass die gesuchte Gleichung nur zwei Konstanten (ausser Naturkonstanten) nötig habe, und dass diese in enger Beziehung zu einem Ausdruck teils für die maximale Abweichung von der salzfreien Urethankurve, teils für die Anfangsrichtung der Kurve stehen.

Die maximale Abweichung, die der ersten „Konstante" entsprechen möchte, erfolgt für nahezu jedes Salz und jeden Salzgehalt bei derselben Urethankonzentration, und zwar bei 1·1225 Mol Urethan in 1000 g Wasser. Demzufolge habe ich vorausgesetzt, dass sie gleich der Differenz zwischen der Osp. einer Lösung von der zuletzt erwähnten Zusammensetzung und der einer Lösung, die ausser der gleichen Menge Urethan noch die betreffende Menge Salz enthält, sei. Diese Differenzen, dividiert durch die Anzahl Mole Salz in 1000 g Wasser, sind

[1]) Bei mehreren Funktionen teilte die Urethankurve sich in zwei ausgesprochen verschiedene Kurven, die merkwürdigerweise einen deutlichen Schnittpunkt ungefähr bei derjenigen Konzentration hatten, bei welcher ich ein Minimum bezüglich der Kompressibilität gefunden habe (Medd. Carlsberg Lab. Nr. 4. 1919. J. Amer. Chem. Soc. **41**, 61. 1919).

Tabelle 3. Der Unterschied zwischen der Osp. einer Lösung von 10 g/100 Urethan und der Osp. einer Lösung, die neben derselben Menge Urethan *M* Mol/1000 Salz enthält. Der Unterschied ist durch die Anzahl der Mole dividiert.

Salz	$M =$						
	1·0	2·0	3·0	4·0	5·0	6·0	7·0
$NaCl$	1·69	1·77	1·79	1·81	1·82	1·82	
KCl	1·50	1·50	1·50	1·51	1·52		
$LiCl$	1·20	1·10	0·93	0·83	0·74	0·67	0·63
NH_4Cl	0·80	0·78	0·77	0·68	0·64	0·59	0·53
$CaCl_2$	1·50	1·35	1·10	0·90	0·74	0·55	
$BaCl_2$	2·10	2·50					
$AlCl_3$	4·3	3·5	3·0				
KBr	1·00	1·00	0·97	0·95	0·95		
KJ	0·30	0·30	0·30	0·32	0·34	0·37	0·37
KNO_3	0·58	0·57	0·55				
Na_2SO_4	7·32						
K_2SO_4	6·08						
$(NH_4)_2SO_4$ . . .	4·56	4·88					
$MgSO_4$	5·70						
$MnSO_4$	5·42						
$ZnSO_4$	5·50						
$CuSO_4$	5·18						
K_2CrO_4	5·82	5·74					
$Na_2S_2O_3$	5·72	5·64					
KH_2PO_4	3·58	3·48					
Na_2HPO_4 . . .	8·98						
HCl	÷ 0·12				÷ 0·42		

Tabelle 3a. Wie Tabelle 3, schwerlösliche Salze.

Salz	Mol/1000	Diff.	Mol. Osp.
$HgCl_2$	0·2	1·26	6·30
$HgCl_2$	0·3	1·54	5·13
$KClO_3$	0·5	0·61	1·22
$KBrO_3$	0·3	0·30	1·00
K_4FeCy_6	0·5	5·50	11·00
K_3FeCy_6	1·0	4·2	4·2

in Tabelle 3 und 3a zusammengestellt. Die Zahlen ergeben ein vorzügliches Bild von der Wirkung der Salze.

Es leuchtet sofort ein, dass die Salze sich in zwei grosse Gruppen verteilen, wovon die eine die Salze, worin die entsprechende Säure

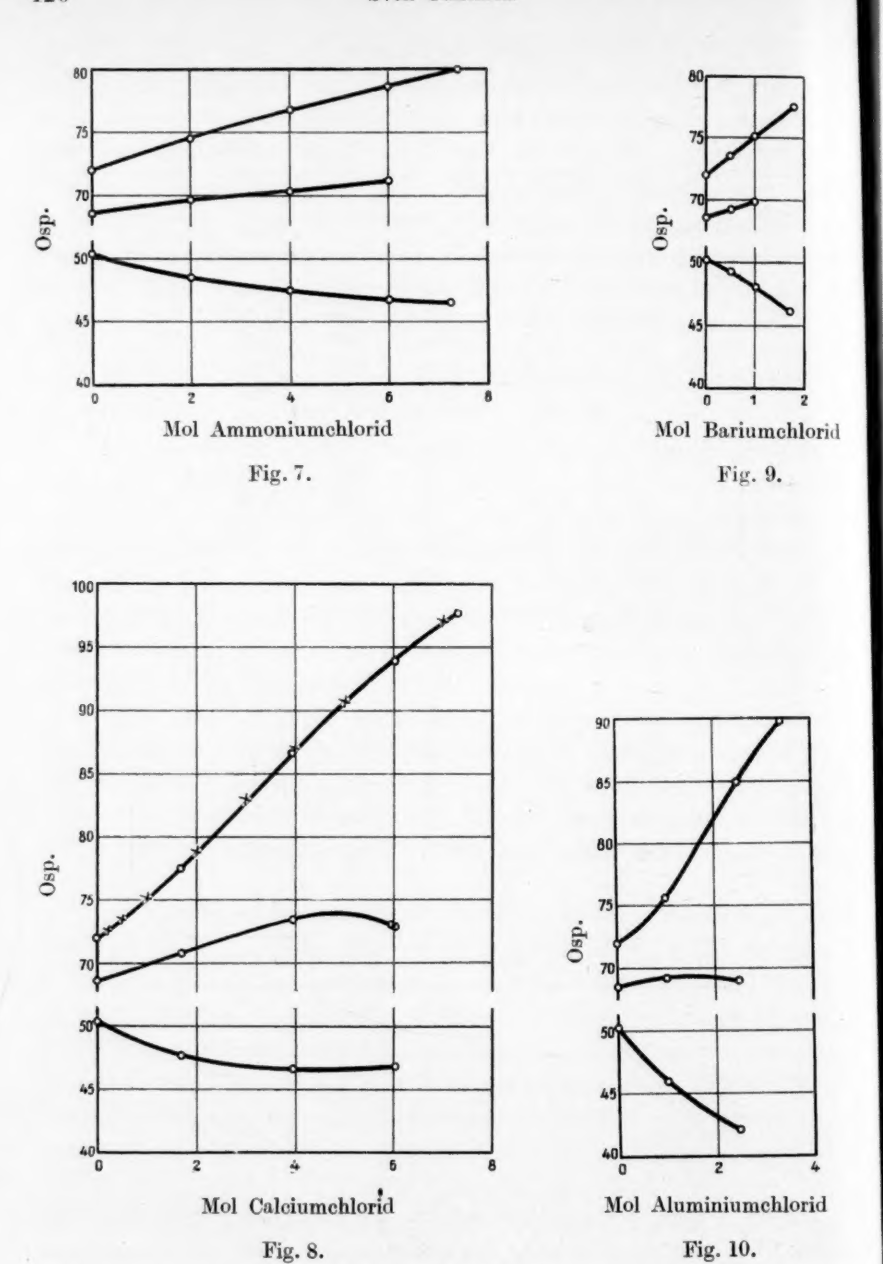


Fig. 7. Fig. 9.

Fig. 8. Fig. 10.

Fig. 7 bis 10. Osp. der Lösungen von 0·0 g (die oberste), 0·7, 10·0 g (die unterste Kurve) Urethan in 100 g Wasser und steigenden Mengen Salz in Mol in 1000 g Wasser.

divalent (Sulfat, Chromat, Thiosulfat, sek. Phosphat) ist, und die andere dieselbe, worin die Säure monovalent (Halogensalze, Nitrat,

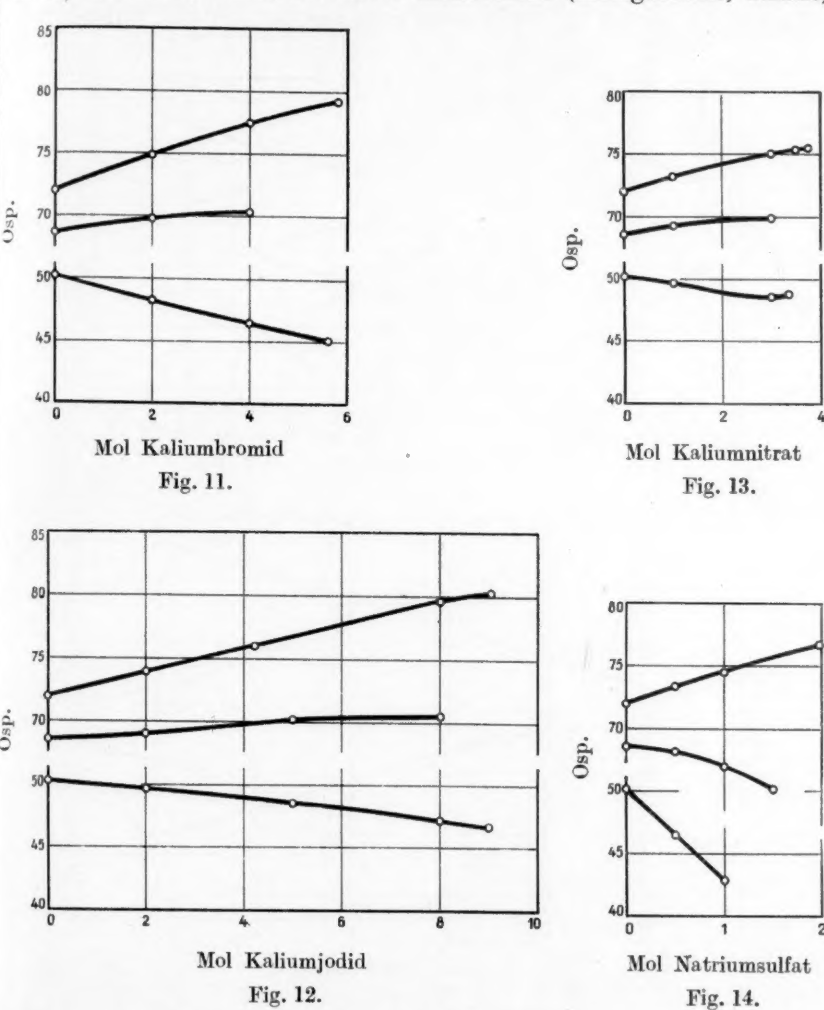


Fig. 11. Fig. 13. Fig. 12. Fig. 14.

Fig. 11 bis 14. Osp. der Lösungen von 0·0 g (die oberste), 0·7, 10·0 g (die unterste Kurve) Urethan in 100 g Wasser und steigenden Mengen Salz in Mol in 1000 g Wasser.

prim. Phosphat) ist, enthält. Diejenigen erniedrigen die Osp. mehr als doppelt so viel wie die letztere.

Die Wirkung der Phosphate ist in beiden Gruppen besonders stark, ausserdem ist das sekundäre Phosphat des Salzes, das die nächst-

grösste Wirkung ausübt, allein Kaliumferrocyanid wirkt stärker; 0·5 Mol/1000 erniedrigt die Osp. einer Lösung von 1·1225 Mol/1000 Urethan mit soviel als 5·5 dyn/cm. Unter den Sulfaten ist das Na-

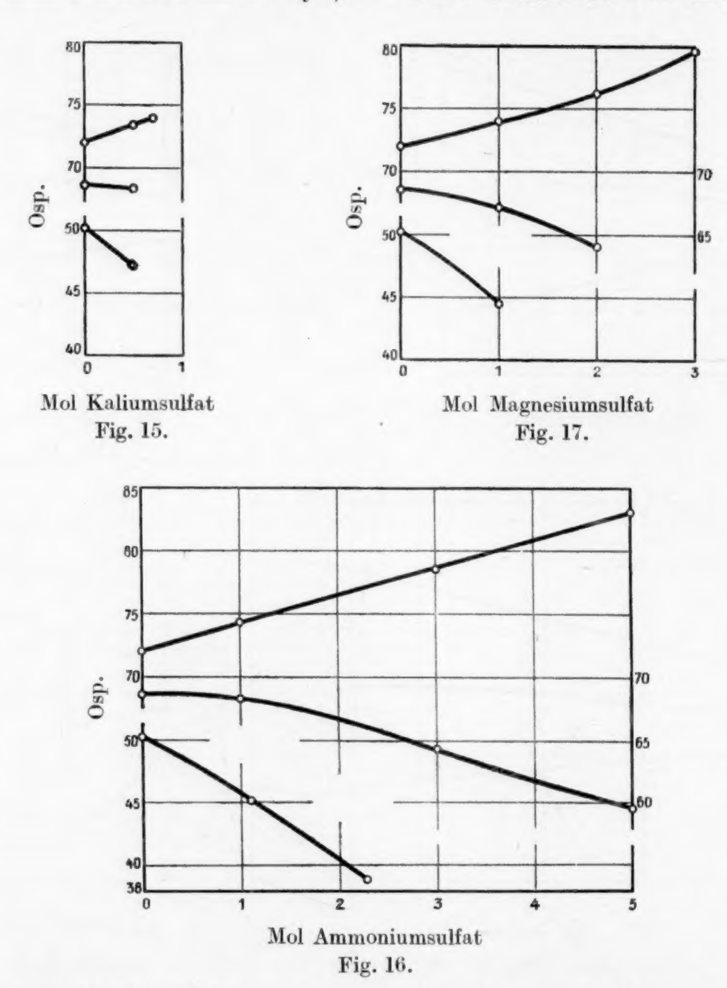


Fig. 15.

Fig. 17.

Fig. 16.

Fig. 15 bis 17. Osp. der Lösungen von 0·0 g (die unterste), 0·7, 10·0 g (die unterste Kurve) Urethan in 100 g Wasser und steigenden Mengen Salz in Mol in 1000 g Wasser.

trium- und danach das Kaliumsulfat das am stärksten wirkende; die sonstigen, sowie Chromat und Thiosulfat sind einander ziemlich gleich.

Die zweite „Konstante“ der Gleichung möchte die Anfangsrichtungen der Kurven angeben, indem die letzten um so steiler verlaufen

müssen, je schneller das Salz die Osp. einer Urethanlösung vermindert. Die Werte dieser Konstante ergeben im grossen und ganzen dasselbe

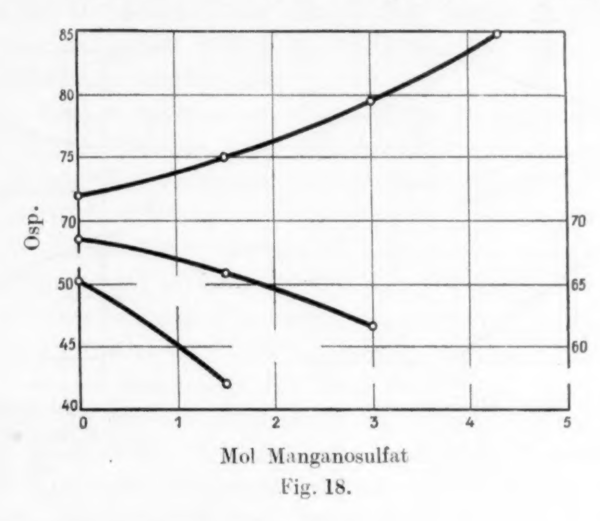


Fig. 18.

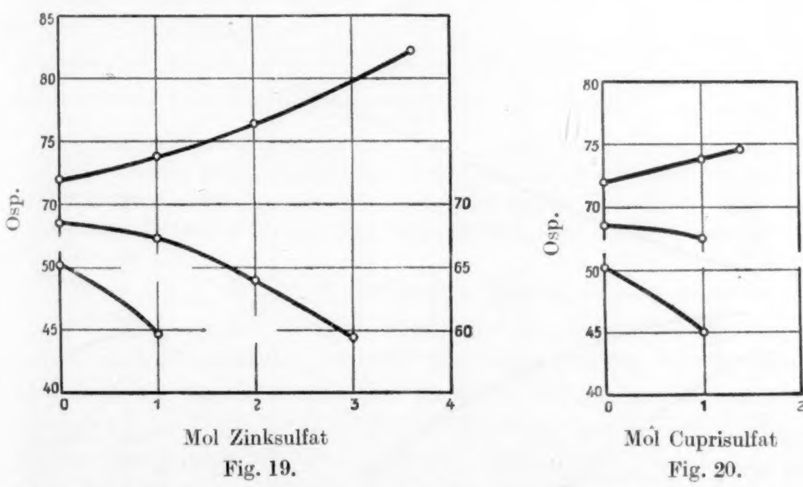


Fig. 19. Fig. 20.

Fig. 18 bis 20. Osp. der Lösungen von 0·0 g (die oberste), 0·7, 10·0 g (die unterste Kurve) Urethan in 100 g Wasser und steigenden Mengen Salz in Mol in 1000 g Wasser.

Bild, wie die erste Konstante, und sind daher hier ausgelassen (sie sind in meiner dänischen Schrift zu ersehen).

Das Wesentliche, das der Verlauf des Anfangsteils der Kurven uns lehrt, ist dreierlei auszudrücken.

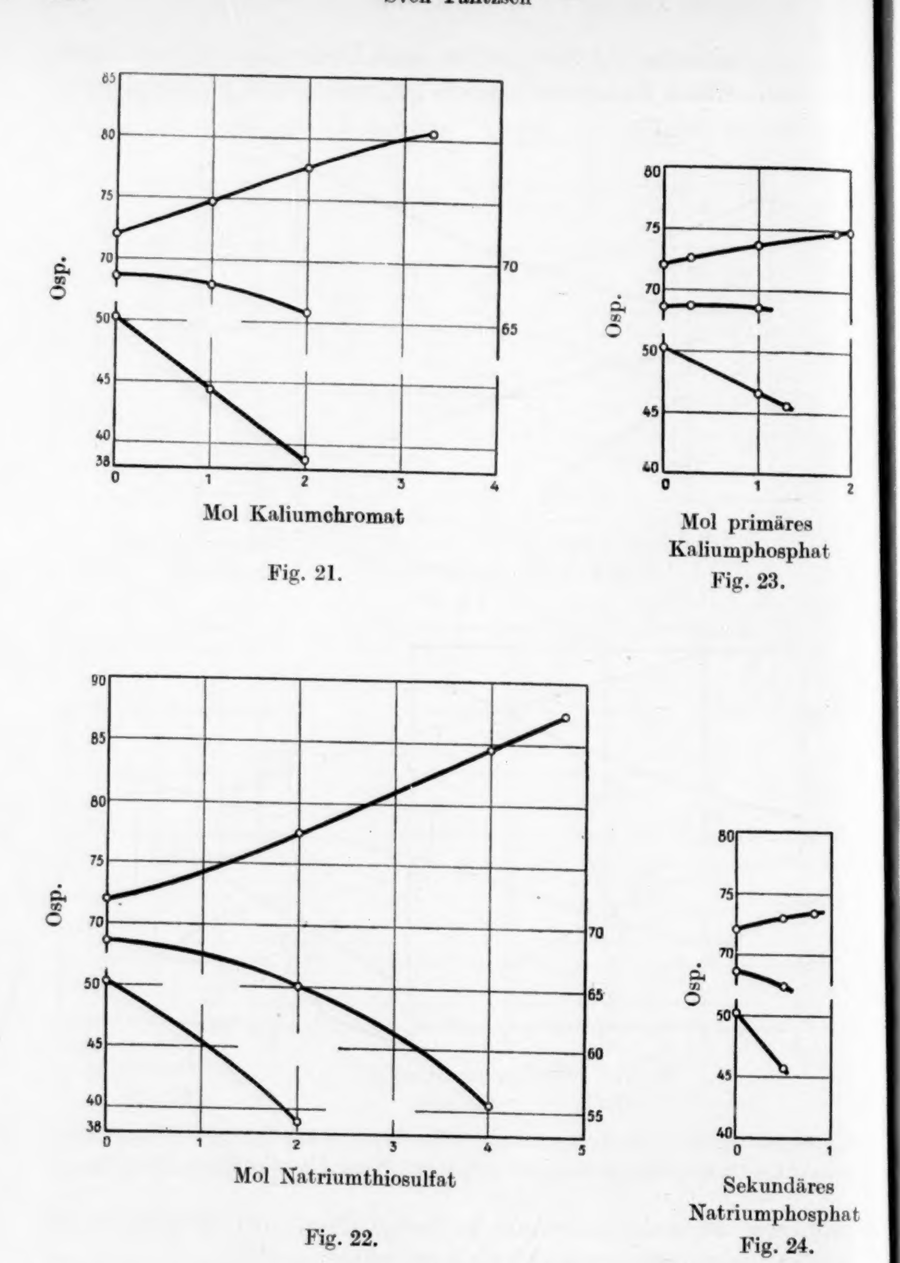


Fig. 21.

Fig. 23.

Fig. 22.

Fig. 24.

Fig. 21 bis 24. Osp. der Lösungen von 0·0 g (die oberste), 0·7, 10·0 g (die unterste Kurve) Urethan in 100 g Wasser und steigenden Mengen Salz in Mol in 1000 g Wasser.

1. Die Salzkurven schneiden die Urethankurve bei Urethankonzentrationen, die recht nahe bei 0·7 g/100 liegen, und zwar die Chloride bei 0·7 bis 1·25 und die Sulfate unterhalb 0·7. Mit zunehmendem Salzgehalt rücken die Schnittpunkte immer gegen niedrigere Urethankonzentrationen.

2. Je stärker ein Salz die Osp. erhöht, je mehr wird eine bestimmte Menge Urethan (z. B. 0·7) die Osp. erniedrigen, und mitunter sind die zwei Wirkungen beinahe einander proportional. Während 0·7 g/100 Urethan die Osp. mit etwa 4 dyn/cm vermindert, wird diese geringfügige Menge Urethan die Osp. einer Lösung von 15 Mol/1000 Lithiumchlorid soviel als 25 dyn/cm erniedrigen.

3. Bei kleinen Urethankonzentrationen erhöhen die Salze die Osp., bei etwa 0·7 g/100 ist die Änderung der Osp. unerheblich, bei grösseren Konzentrationen vermindern die Salze die Osp.

Wegen der grossen Ähnlichkeit der soeben erörterten Kurven habe ich dieselben für die graphische Darstellung nicht benutzt, dagegen die Kurven für konstante Urethan- und variierende Salzmengen gezeichnet. Die letzten Kurven ergeben nämlich, wenn sie nur in einer für jedes Salz hinreichend grossen Anzahl vorliegen, viel leichter einen tiefgehenden Einblick in die individuellen Eigentümlichkeiten der Salze; zudem sind die Kurven häufig fast geradlinige.

Die drei Kurven auf jeder der Fig. 7 bis 24 beziehen sich auf 0·0 g (die obere), 0·7 g (die mittlere) und 10·0 g (die untere) Urethan in 100 g Wasser. Die ersteren Kurven ergeben somit die Osp. der reinen Salzlösungen. Nach den obigen Ausführungen sind gewiss keine weiteren Besprechungen erforderlich.

D. Die Wirkung der Salzsäure.

Die Wirkung der Säuren, wenigstens die der Salzsäure, unterscheidet sich erheblich von der der Salze. Wie aus Fig. 25 ersichtlich, ist erstens die Osp. der Salzsäure niedriger als die des Wassers, und zweitens ist der Einfluss auf die Urethanlösungen ein äusserst geringer. Dies ist von grosser Bedeutung für die Untersuchung von Salzen der schwachen Säuren und Basen, z. B. Proteinstoffen, weil die Wasserstoffionen, die, um das Verhältnis zwischen dissoziierten und nichtdissoziierten Molekülen zu verschieben, zugesetzt werden müssen, keine merkbare Änderung der Osp. hervorrufen.

Allerdings möchte ich hinzufügen, dass die Lösungen von primären und sekundären Phosphaten, sowie ihre Mischungen, die sehr verschiedene Mengen Wasserstoffionen enthalten, zwar die gleiche Osp.

besitzen, die Osp. der Urethanlösungen aber doch in hohem Masse ändern.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, dass ich die Wirkung der Salzsäure auf Glykokollösungen ($NH_2 . CH_2 . COOH$) untersucht habe. Das Glykokoll ist als ein substituiertes Ammoniumacetat zu betrachten, und würde als solches die Osp. erhöhen. Letzteres trifft auch zu, indem die Osp. einer Lösung von 1 Mol in 1000 g Wasser 72·97 dyn/cm beträgt (die des Wassers beträgt 72·01). Versetzt man diese Lösung mit der äquivalenten Menge Salzsäure, entsteht ein Stoff, der als ein substituiertes Ammoniumchlorid und eine substituierte Essig-

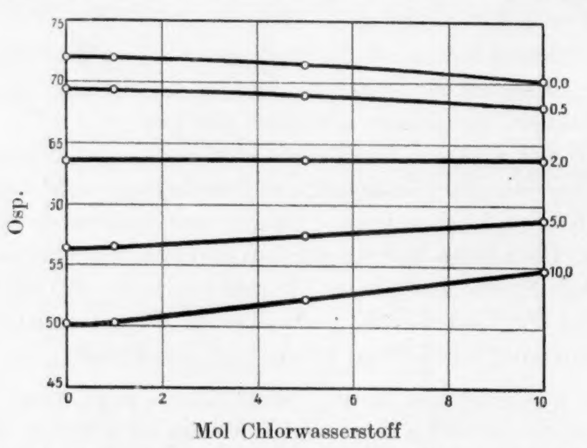


Fig. 25. Osp. der Lösungen von 0·0, 0·5, 2·0, 5·0, 10·0 g Urethan in 100 g Wasser und steigender Menge Chlorwasserstoff.

säure anzusehen ist. Entsprechend ähnlichen Verbindungen vermindern die letzte die Osp., während das Salz diese Verminderung weiter vergrössern wird. Gegen diese Erwartung wurde eine höhere Osp. gefunden, und zwar 72·87. Dies ist dadurch zu erklären, dass die substituierte Essigsäure eine starke Säure ist, und dass die Lösung demzufolge viele Amphoionen enthält[1]); die Ionen erhöhen nämlich die Osp.

E. Die Oberflächenspannung zweier in Gleichgewicht miteinander stehenden Flüssigkeitsschichten.

Auf die Grenzfläche zwischen zwei nur beschränkt mischbaren Flüssigkeiten ist eine Osp. vorhanden, die die Differenz der Osp. der zwei Flüssigkeiten gegen ihren Dampf sei. Dass dies der Fall ist, hat

[1]) Vgl. BJERRUM, Z. physikal. Chem. 104, 147. 1923.

ANTONOW[1]) für einige organische Flüssigkeiten, und später REYNOLDS[2]) für Benzol, sowie wässerige Lösungen experimentell nachgewiesen.

Wenn die Zusammensetzungen zweier gegenseitig gesättigter Flüssigkeiten mit zu- oder abnehmender Temperatur sich einander nähern, bis die Grenzfläche verschwindet, wird auch die Osp. wahrscheinlich immer kleiner werden. Dass dies eben zutrifft, hat FREUNDLICH[3]) durch Vergleichung der Osp. von den zwei Phasen, die Wasser und Isobuttersäure bilden, bestätigt. Später haben unter anderem GOARD und RIDEAL[4]) die gegenseitig gesättigten Schichten von Phenol und Wasser untersucht und dabei gefunden, dass der Unterschied der Osp. mit wachsender Temperatur schnell abnimmt. Da die Osp. häufig mit steigender Temperatur abnimmt, wäre die gefundene Verminderung vielleicht diesem Verhalten zuzuschreiben.

Eine völlig entsprechende Erscheinung habe ich für salzhaltige Urethanlösungen aufgedeckt. Die Schichten, die derartige Lösungen vielfach bilden, besitzen noch den Vorteil, dass sie ohne Steigerung der Temperatur, nur durch Änderung der Zusammensetzung einem kritischen Punkte — nämlich dem Scheitelpunkte der binodalen Kurve — sich allmählich nähern lassen. Ich habe dann festgestellt, *dass der Unterschied der Osp. — und damit auch der Grenzflächenspannung — zweier Flüssigkeitsschichten von Urethan, Magnesiumsulfat und Wasser sich dem*

Tabelle 4.

Nr.	Urethan Mol/1000	Salz Mol/1000	Osp.	Diff.
260	35·69	0	37·41	3·30
	0·37	2·85	40·71	
347	32·98	0·010	37·53	3·03
	0·46	2·74	40·56	
346	26·89	0·023	37·74	2·11
	0·62	2·38	39·85	
350	9·66	0·253	38·56	0·17
	2·63	1·085	38·73	

---

[1]) ANTONOW, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**, **353**. 1907, zitiert nach Chem. Ztrblt. [2]) REYNOLDS, J. Chem. Soc. London **119**, 460. 1921. [3]) FREUNDLICH, Kapillarchemie. S. 136. 1922. [4]) GOARD und RIDEAL, J. Chem. Soc. London **127**, 780. 1925.

Nullwert nähert, wenn ihre Zusammensetzung sich der des kritischen Punktes nähert — wie aus der Tabelle 4 hervorgeht.

F. Die Oberflächenspannung der reinen Salzlösungen.

Um den vollständigen Verlauf der Osp. gerade von der urethanfreien bis zu der mit Urethan gesättigten Lösung festzustellen, war es erforderlich, die Osp. der reinen Salzlösungen zu messen. Ich habe demzufolge die Lösungen aller 26 Salze, die ich benutzt habe, gemessen.

Einige dieser Osp. sind als die obersten Kurven der Fig. 7 bis 24 graphisch dargestellt; die übrigen sind in Tabelle 1 (Abh. I) nachzusehen. Die Kurven sind beinahe, niemals aber, wie manchmal behauptet, streng gerade, auch nicht wenn die Konzentrationen auf andere Weise ausgedrückt werden. Einige sind nach oben, andere nach unten gebogen, viele wechseln nach oben und nach unten gebogen, sie haben dann einen oder mehrere Wendepunkte (siehe z. B. Fig. 8).

Die molaren Änderungen der Osp. sind durch Division durch die Anzahl der Mole Salz in 1000 g Wasser berechnet und in Tabelle 5 zusammengestellt.

Mercurichlorid ist das einzige Salz, das die Osp. erniedrigt. Ausser dem Ammoniumchlorid wirken alle Chloride beinahe gleichstark, wenn man in Äquivalenten statt in Molen rechnet. Die Wirkung der Sulfate ist sehr verschieden, in allen Fällen jedoch erheblich kleiner als die zweifache der Chloride.

G. Vergleichung mit bisherigen Untersuchungen.

In der Literatur lagen (1923) nur wenige hinreichend genaue, und so gut wie keine brauchbaren, bei 25° ausgeführte Messungen vor. Morgan und Bole[1]) haben die Osp. mehrere der auch von mir untersuchten Salze gemessen. Ihre Werte habe ich nach Harkins Methode umgerechnet, nachdem ich zuerst den Radius ihres Tropfenrohrs nach meiner Methode (siehe Abh. II) berechnet hatte.

Die Werte sind in meiner dänischen Schrift nachzulesen. Neben befriedigender Übereinstimmung sind auch einzelne ausgeprägte Unterschiede vorhanden. Zu erwähnen ist insbesondere die Osp. des primären Kaliumphosphats. Meine Messungen ergeben einen 1·46 dyn/cm höheren

---

[1]) Morgan und Bole, J. Amer. Chem. Soc. 35, 1750. 1913.

Tabelle 5. **Der Unterschied zwischen der Osp. des Wassers und der der Salzlösungen, dividiert durch die Anzahl von Molen bzw. Äquivalenten Salz.**

Salz	Mol/1000	Mol. Osp.	Äquiv. Osp.	Salz	Mol/1000	Mol. Osp.	Äquiv. Osp.
$NaCl$	1·0	1·60		KNO_3	1·0	1·09	
	2·0	1·61			3·0	0·99	
	3·0	1·64			3·5	0·94	
	4·0	1·61			3·8	0·92	
	5·0	1·63		Na_2SO_4	0·5	2·62	1·32
	6·0	1·64			1·0	2·48	1·24
KCl	1·0	1·63			1·94	2·44	1·22
	2·0	1·53		K_2SO_4	0·5	2·74	1·37
	3·0	1·50			0·69	2·80	1·40
	4·0	1·46		$(NH_4)_2SO_4$	1·0	2·29	1·15
	4·8	1·44			3·0	2·24	1·12
$LiCl$	1·98	1·56			5·0	2·23	1·12
	2·53	1·62			5·81	2·20	1·10
	3·76	1·67		$MgSO_4$	1·0	1·99	1·00
	6·03	1·70			2·0	2·11	1·06
	10·0	1·62			3·03	2·55	1·28
	15·0	1·52		$MnSO_4$	1·5	1·95	0·98
	20·0	1·40			3·0	2·49	1·25
NH_4Cl	2·0	1·24			4·31	2·95	1·48
	4·0	1·15		$ZnSO_4$	1·0	1·76	0·88
	6·0	1·12			2·0	2·17	1·09
	7·4	1·09			3·59	2·83	1·42
$CaCl_2$	1·7	3·24	1·62	$CuSO_4$	1·0	1·78	0·89
	4·0	3·69	1·85		1·39	1·86	0·93
	6·0	3·64	1·82	K_2CrO_4	1·0	2·70	1·35
	7·3	3·52	1·76		2·0	2·80	1·40
$BaCl_2$	0·5	3·10	1·55		3·3	2·59	1·30
	1·0	3·14	1·57	$Na_2S_2O_3$	2·0	2·71	1·36
	1·78	3·04	1·52		4·0	3·13	1·57
$HgCl_2$	0·20	÷0·20	÷0·10		4·78	3·08	1·54
	0·27	÷1·08	÷0·54	KH_2PO_4	0·33	1·62	0·54
$AlCl_3$	1·0	4·56	1·52		1·0	1·65	0·55
	2·5	4·69	1·56		1·8	1·50	0·50
	3·4	5·24	1·75		2·0	1·42	0·47
KBr	2·0	1·43		Na_2HPO_4	0·5	1·98	0·66
	4·0	1·36			0·82	1·72	0·57
	5·8	1·24		HCl	1·0	÷0·06	
KJ	2·0	0·95			5·0	÷0·13	
	5·0	0·94			10·0	÷0·18	
	8·0	0·94		$KClO_3$	0·5	0·68	
	9·04	0·91		$KBrO_3$	0·3	1·67	
				K_4FeCy_6	0·5	2·94	0·74
				K_3FeCy_6	1·0	1·81	0·45

Wert von der Osp. einer Lösung, die 1 Grammäquivalent Salz enthält, als die von MORGAN angegebenen. Die letztere ist niedriger als die des Wassers, was sehr unwahrscheinlich ist.

Die Osp. wässeriger Lösungen von Calciumchlorid sind neuerdings von HARKINS und GILBERT[1]) gemessen. Die Resultate sind derartig berechnet, dass ich die entsprechenden Punkte auf meine Kurve (Fig. 8) ohne weiteres auftragen konnte. Die Übereinstimmung ist eine durchaus befriedigende. Die sonderbar gezwungene Kurve darf man daher als richtig ansehen, und weiter ersieht man hier, dass zwei verschiedene Präparate den gleichen Erfolg geben. Die freilich auch sehr genauen Messungen, die von HARKINS[2]) bei 20° an Natriumchlorid und von GOARD[3]) auch bei 20° an mehreren Chloriden ausgeführt sind, habe ich auf 25° nicht umgerechnet, denn der Temperaturkoeffizient ist noch nicht hinreichend genau bestimmt. Es lohnt sich auch nicht, die Mühe früherer Messungen zum Vergleich heranzuziehen, da diese mittels anderer Methoden und ohne Berücksichtigung der Korrektionen von HARKINS ausgeführt sind. Nur sei auf eine Abhandlung von HEYDWEILLER[4]) hingewiesen, in welcher viele ältere Messungen kritisch bearbeitet und auf 18° umgerechnet sind.

Zusammenfassung.

Wie die Salzwirkung von der Konzentration abhängt, lässt sich auf zweierlei Art untersuchen, entweder an Lösungen von konstanten Urethan- und variierenden Salzmengen, oder umgekehrt an Lösungen von variierenden Urethan- und konstanten Salzmengen. Der beträchtliche Unterschied zwischen den Resultaten der zwei Methoden, sowie ihr Zusammenhang wurde unter Benutzung der entsprechenden Kurven klargelegt.

Alle Kurven, die die Oberflächenspannung der Lösungen von den gleichen Salz- und verschiedenen Urethanmengen darstellen, sind einander völlig ähnlich. Sie schneiden die Kurve der Osp. von den salzfreien Urethanlösungen und die Schnittpunkte rücken mit steigender Salzmenge gegen kleinere Urethankonzentrationen.

Die durch eine gegebene Salzmenge hervorgerufenen maximalen Verminderungen der Osp. einer Urethanlösung ist eine Grösse, die in vorzüglicher Weise die Wirkung eines Salzes charakterisiert. Die Urethankonzentration, bei welcher diese maximale Abweichung liegt, hängt jedenfalls für Natriumchlorid gar nicht von der anwesenden Salzmenge ab und sie beträgt 10 g Urethan in 100 g Wasser

---

[1]) HARKINS und GILBERT, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 604. 1926. [2]) HARKINS, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2083. 1925. [3]) GOARD, J. Chem. Soc. London **127**, 2451. 1925. [4]) HEYDWEILLER, Ann. Phys. **33**, 145. 1910.

(1·1225 Mol/1000). Bei höheren Urethankonzentrationen nähern sich alle Kurven nochmals einander, d. h. die Verminderung, die eine gegebene Salzmenge hervorrufen, wird immer kleiner, ohne doch Null zu werden. Der Wirkung nach verteilen sich die Salze in zwei Gruppen; die eine enthält die Salze, worin die Säuren divalent (Sulfat, Chromat, Thiosulfat, sek. Phosphat) sind, die anderen die Salze, worin die Säuren monovalent (Halogensalze, Nitrat, prim. Phosphat) sind; die Wirkung der ersteren ist mehr als zweimal so gross wie die der letzteren. In beiden Gruppen weisen die Phosphate eine verhältnismässig starke Wirkung auf; die am weiten stärkste Wirkung besitzt Kaliumferrocyanid.

Verschiedene Präparate von Kaliumchlorid ergaben keineswegs übereinstimmende Resultate, obwohl keine Verunreinigung analytisch nachweisbar war.

Die Osp. zwischen zwei im Gleichgewicht miteinander stehenden Lösungen von Magnesiumsulfat und Urethan nähert sich dem Nullwert, wenn die Konzentrationen der zwei Lösungen Punkten, die auf der binodalen Kurve sich dem Scheitelpunkt nähern, entsprechen.

Die Wirkung der Salzsäure unterscheidet sich erheblich von der der Salze. Erstens ist die Osp. der Salzsäure niedriger als die des Wassers, zweitens sind die von den Salzen hervorgebrachten Änderungen der Osp. der Urethanlösungen sehr geringfügig.

Über die Überführungszahlen des Lithiumchlorids, Lithiumbromids und Natriumjodids in Lösungen von Aceton und Alkohol.

Von

W. Birkenstock.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 10. 28.)

Wie Le Blanc und Noyes nachgewiesen haben, nimmt die Leitfähigkeit in wässerigen Jodkaliumlösungen durch Jodzusatz ab; es erklärt sich dies daraus, dass sich das schwerbewegliche J_3-Ion bildet. Aus den Untersuchungen von Bruns und Thönnessen geht hervor, dass Jodzusätze die Leitfähigkeit von konzentrierten wässerigen Jodcadmiumlösungen und Lösungen von CdJ_2, KJ, NaJ und HgJ_2 in Alkoholen steigern. Da sich hierbei ebenfalls das langsam wandernde J_3-Ion bildet, so kann diese Zunahme nur durch eine Zunahme der Dissoziation erklärt werden. Die vorliegende Arbeit, welche mit der nachfolgenden des Herrn Nies zusammenhängt, wurde unternommen, um zu prüfen, ob Jodzusätze nur komplexe Salze oder auch einfache Salze sprengen. Um diese Frage zu entscheiden, musste zuerst festgestellt werden, welche Salze Komplexe enthalten. Zu diesem Zwecke wurden die Überführungszahlen von $LiCl$, $LiBr$ und NaJ in Aceton und Methylalkohol und in deren Gemischen gemessen. Es konnte nachgewiesen werden, dass $LiCl$ und $LiBr$ in Acetonlösungen stark komplex sind; durch Alkoholzusatz werden die Komplexe zerstört. NaJ enthält dagegen keine Komplexe in Aceton und Methylalkohol.

1. Einleitung.

Aus der Tatsache, dass Jodzusatz den Gefrierpunkt der wässerigen KJ-Lösungen kaum verändert, schlossen M. le Blanc und Noyes[1]), dass sich alles gelöste Jod mit dem Jodkalium verbindet. Aus der starken Verminderung der Leitfähigkeit nach Zusatz von Jod zogen diese Forscher weiter den Schluss, dass sich das Jod mit dem Jodion vereinigt, wodurch dessen Beweglichkeit und dadurch auch die Leitfähigkeit der Lösung herabgesetzt wird. Dieser Schluss ist bestätigt worden durch die Versuche von Burgess und Chapman[2]), welche zeigten, dass sich bei Jodzusatz das Ion J_3 bildet, und dass dessen Wanderungsgeschwindigkeit nur ungefähr halb so gross ist wie die des Ions J.

Wie H. Bruns[3]) fand, verhalten sich die wässerigen Jodcadmiumlösungen insofern den KJ-Lösungen entgegengesetzt, als Jodzusatz die Leitfähigkeit im allgemeinen vergrössert. Um diese Tatsache zu erklären, geht H. Bruns von einer Theorie von G. C. Schmidt[4]) aus.

[1]) M. le Blanc und Noyes, Z. physikal. Chem. **6**, 401. 1890. [2]) Burgess und Chapman, J. Chem. Soc. London **85**, 1305 bis 1317. 1904. [3]) H. Bruns, Z. Physik **34**, 751 bis 765. 1925. [4]) G. C. Schmidt, Ann. Phys. **75**, 337. 1924.

Die wässerige Lösung von Cadmiumjodid enthält nicht nur CdJ_2-Molekeln, die in Cd^+ und J_2^- dissoziieren, sondern auch Molekeln von der Zusammensetzung Cd_3J_6, die sich nach dem Schema spalten:

$$Cd^+ \quad \text{und} \quad Cd_2J_6^-.$$

In konzentrierteren Lösungen haben wir sogar noch grössere Aggregate, wie Cd_4J_8, Cd_5J_{10} oder allgemein $(CdJ_2)_n$, die sich spalten in

$$Cd^+ \quad (Cd_3J_8)^-,$$
$$Cd^+ \quad (Cd_4J_{10})^-,$$
$$Cd^+ \quad (Cd_{n-1}J_{2n})^-.$$

Offenbar sind es die Komplexvalenzen, welche diese grossen Gebilde zusammenhalten. Fügt man nun einen Stoff hinzu, der Komplexe mit dem $(CdJ_2)_n$ zu bilden vermag, z. B. Jod, so werden die Komplexvalenzen des Salzes sich nicht mehr gegenseitig sättigen, sondern sich an dem Jod betätigen. Es zerfällt somit der Komplex durch Aufnahme von Jod nach dem Schema:

$$\left((CdJ_2)_{\frac{n}{2}} = (CdJ_2)_{\frac{n}{2}}\right) + 2\,J_2 = 2\,(CdJ_2)_{\frac{n}{2}} = J_2\,.$$

Indem jedes einzelne Aggregat $(CdJ_2)_{\frac{n}{2}} = J_2$ in Cd^+ und den negativ geladenen Rest zerfällt, nimmt die Zahl der Ionen und damit nimmt auch die Leitfähigkeit zu.

Jedenfalls zeigen die Versuche von BRUNS, dass Jodzusatz die Leitfähigkeit von sehr stark dissoziierten Stoffen herabsetzt, die von nicht vollständig dissoziierten Salzen dagegen vergrössert. Wir können also umgekehrt schliessen: Vergrössert Jodzusatz die Leitfähigkeit, so nimmt die Zahl der Ionen zu. Ist dies der Fall, dann kann das Salz vor dem Jodzusatz nicht vollständig dissoziiert sein. Wir haben daher in der Wirkung von Jodzusatz auf die Leitfähigkeit ein Kennzeichen, um zu entscheiden, ob ein Salz vollständig zerfallen war oder nicht.

Unter diesem Gesichtspunkt hat E. THÖNNESSEN[1]) die Leitfähigkeit von CdJ_2, KJ, HgJ_2 und NaJ in Methyl- und Amylalkohol und in Aceton mit und ohne Jodzusätze untersucht. Es ergab sich, dass Jodzusatz die Leitfähigkeit, abgesehen von den verdünntesten Lösungen, stets steigert. Da sich hierbei sicher ebenfalls das schwerbewegliche Ion J_3 bildet, so kann die Zunahme der Leitfähigkeit nur durch Vermehrung der Zahl der Ionen erklärt werden. Daraus folgt, dass KJ und NaJ in den alkoholischen und in den Acetonlösungen nicht vollständig dissoziiert sein können.

[1]) E. THÖNNESSEN, Z. Physik 41, 810. 1927.

Es erhebt sich nun die Frage, sprengt Jod nur komplexe Salze oder vermag es vielleicht sogar ein einfaches Molekül zu zersetzen. Betrachten wir z. B. das Molekül *KJ*. Vereinigt sich zugesetztes Jod mit dem Jod des *KJ*, so wird die Anziehungskraft zwischen dem *J* und dem *K* im *KJ* geschwächt, und das Salz dissoziiert dann leichter. Dieses lässt sich auf folgende Weise prüfen:

Man fügt zu einer Lösung, die sicher keine komplexen Salze enthält, Jod; nimmt die Leitfähigkeit zu, so muss nach dem Vorhergehenden die Zahl der Ionen zugenommen haben, und das Jod hat daher das einfache Molekül zersprengt. Nimmt dagegen die Leitfähigkeit ab, so hat sich das J_2 an das *J*-Ion gelagert, dessen Beweglichkeit dadurch abnimmt und damit auch die Leitfähigkeit der Lösung, oder es haben sich beide Einflüsse, der sprengende und der anlagernde, geltend gemacht, der letzte Faktor ist aber stärker gewesen. Jedenfalls kann man, wenn die Leitfähigkeit zunimmt, schliessen, dass das Jod das einfache Molekül zersetzt.

Es kommt also zunächst darauf an, festzustellen, ob ein Salz Komplexe enthält oder nicht. Dies geschieht in der vorliegenden Arbeit, welche den wesentlichen Inhalt meiner von der philosophischen Fakultät der Universität Münster i. Westf. angenommenen Dissertation enthält, durch Messung der Überführungszahlen einer Reihe von Salzen in Alkohol und Aceton. Die Untersuchung einer wässerigen Lösung kommt nicht in Betracht, da in diesen die starken Elektrolyte so stark dissoziiert sind, dass die sprengende Wirkung des Jods sich nicht geltend machen kann. Durch Herrn Nies wurde gleichzeitig die Änderung der Leitfähigkeit dieser Lösungen durch Jodzusätze gemessen (vgl. die nachfolgende Arbeit). Aus der Verbindung beider Arbeiten geht mit Sicherheit hervor, dass das Jod nicht nur komplexe Salze, sondern auch die einfachen Moleküle zersetzt.

Hieran schloss sich noch die Beantwortung einer weiteren Frage an, nämlich: Lagert sich das Jod auch an andere Ionen, z. B. *Br* und *Cl* an und übt auch auf die Salze mit diesen Halogenen eine sprengende Wirkung aus? Dies ist tatsächlich der Fall.

2. Die Apparatur zur Messung der Überführungszahlen.

Zur Messung der Überführungszahlen benutzte ich einen Apparat, der dem von Jahn und Hopfgartner[1]) nachgebildet, aber in vielen Einzelheiten für meine Zwecke umgestaltet war (siehe Fig. 1).

[1]) Jahn und Hopfgartner, Z. physikal. Chem. **25**, 115. 1898.

A ist ein mit einem seitlich angebrachten Tubus *E* versehener Erlenmeyerkolben von ungefähr 67 cm³, dessen Hals durch Ansetzung eines Glasrohrs beträchtlich verlängert ist. Dies Glasrohr verhindert die Diffusion der sich um die Anode bildenden Schichten nach oben. Tatsächlich wurde bei den angestellten Versuchen trotz der Dauer von 13 bis 15 Stunden immer nur eine Konzentrationsänderung höchstens 1 cm über dem Kolben festgestellt.

Das Gefäss *A* wird durch einen guten Schliff an das Rohr *B* angesetzt. Dieses setzt sich wieder in zwei U-förmig gebogene Glasrohre *C* und *D* fort. Das Ansatzrohr bei *G* dient zur Einführung eines Thermometers. *D* ist nach oben hin stark erweitert, um die Kathode leicht einführen zu können. Der Glashahn *H* dient zur Entnahme der für die Analyse nötigen Mengen der mittleren Lösung. Zur Abschliessung der Anodenlösung in *A* von der Lösung in *B* wird ein mit einem guten Schliff versehener Glasstöpsel *S* benutzt. Nach Beendigung des Versuchs wird der Stöpsel, der sich während der Elektrolyse im oberen Teil von *B* befindet, nach unten geschoben und bei *b* eingeklemmt. Um durch diese Bewegung keine Konzentrationsstörungen zu bewirken, ist der Stöpsel unten offen und oben mit einem Stück Schlauch und Quetschhahn *Q*, der nach der Einklemmung bei *b* sofort verschlossen wird, versehen.

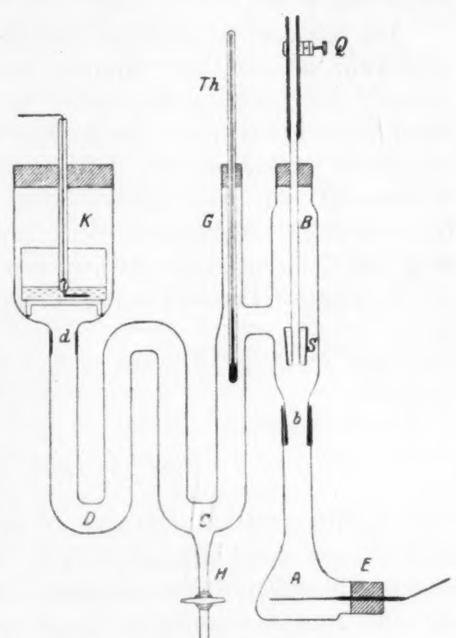


Fig. 1. (~ 1/5 natürlicher Grösse.)

Da Salze der Alkalien untersucht werden sollten, konnte die Anode nicht aus dem elektropositiven Bestandteil des Elektrolyts hergestellt werden. Es wurde amalgamiertes Cadmium genommen; dieses bietet den Vorteil, dass es mit den Halogenen lösliche Verbindungen eingeht und deshalb keine Gasentwicklung, die die durch den Strom geschaffenen Konzentrationsänderungen stören würde, eintritt. Wegen

des hohen spez. Gewichts des *Cd* bilden sich um die Anode spezifisch schwerere Lösungen, die leicht nach unten durch die Löcher, die in der *Cd*-Elektrode angebracht waren, abfliessen. Um eine möglichst grosse von der Lösung benetzte Fläche zu erhalten, erhielt die Anode die in Fig. 2 abgebildete Form. Die Anode wurde mittels eines durchbohrten Gummistopfens durch das seitliche Ansatzrohr in das Anodengefäss eingeführt.

Die Kathode bestand aus Quecksilber. Ein relativ grosses Glasschälchen, das auf einem Dreifuss stand, wurde $^1/_2$ bis 1 cm mit *Hg* gefüllt. Als Zuleitung des Stroms diente ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht. Bei der Elektrolyse zersetzt das zur Kathode wandernde Alkaliion das Lösungsmittel unter Entwicklung von Wasserstoff. Um dies zu vermeiden, wurde nach dem Beispiel von Hopfgartner[1]) das Quecksilber mit einer 1 cm hohen, öldicken Lösung von Chlorzink überschichtet und dann das Schälchen vorsichtig mit der elektrolytischen Lösung bis zum Rande gefüllt, ohne dass eine



Fig. 2. ($^3/_4$ natürlicher Grösse.)

Vermischung eintrat. Um jede Ausbreitung der veränderten Kathodenlösung zur mittleren Schicht zu vermeiden, wurde bei *d* ein starker Glaswollepfropfen eingesetzt, wodurch jede Diffusion verhindert, die Ionenbewegung aber nicht gestört wird.

Dass der Apparat zuverlässig war, wurde durch Bestimmung der Überführungszahlen von $CuSO_4$- und *KJ*-Lösungen bewiesen. Die erhaltenen Werte stimmten völlig mit denen von Hittorf überein. Auch ergab die Analyse der Lösungen bei *B* und *C*, dass keine Vermischung der Schichten untereinander stattgefunden hatte.

Bei Verwendung von *Cd*-Anoden ist übrigens eine Untersuchung der mittleren Zone nicht immer erforderlich. Denn das zur Anode wandernde Halogenion verbindet sich mit dem Cadmium zu einer löslichen Verbindung. Hat nun eine Ausbreitung der Anodenlösung über die Trennungsfläche stattgefunden, so muss sich in dem Rohr *B* Cadmium nachweisen lassen. Um dies zu prüfen, wurde stets mittels einer Pipette Lösung entnommen und durch H_2S qualitativ auf Cad-

[1]) Hopfgartner, Z. physikal. Chem. **25**, 119. 1898.

mium untersucht. In keinem Falle fand sich aber eine Spur von *Cd*, so dass nach dieser Richtung die gefundenen Ergebnisse fehlerfrei sind.

Für Konstanz der Temperatur während des Versuchs war gesorgt. Als Stromquelle diente bei Spannungen bis 220 Volt die Akkumulatorenbatterie, bei Spannungen bis 440 Volt die Leitung des hiesigen Elektrizitätswerks, bei höheren Spannungen wurden Batterie- und Stadtstrom hintereinandergeschaltet. Die Intensität des Stroms wurde unter der Grenze gehalten, bei der durch die Stromwärme Temperaturänderungen der Lösung eintreten konnten. Es wurde daher nur mit 0·002 bis 0·014 Amp. gearbeitet; durch diese Ströme wurde bei einer Versuchsdauer von 13 bis 15 Stunden eine genügende Menge Ionen übergeführt. Zur ungefähren Messung der Stromstärke diente ein in den Stromkreis eingeschaltetes Milliamperemeter und zur genauen Messung ein Silbervoltameter.

Grosse Sorgfalt war auf die Glasschliffe zu legen, da sie bei den Versuchen mit Lösungen von Aceton und Alkohol nicht eingefettet werden durften. Doch konnte durch festes Anziehen eine völlig ausreichende Dichtigkeit erzielt werden. Nur mussten die Schliffe von Zeit zu Zeit nachgeschliffen und die Hähne durch neue ersetzt werden.

Um den Apparat bequem mit der Lösung füllen zu können, wurde das Rohr *D* bei *d* mit einem Schliff versehen. Nachdem das Gefäss bis zu dieser Höhe gefüllt war, wurde der Apparat bei *d* durch einen Glasstöpsel und bei *G* und *B* durch Korkstopfen verschlossen. Durch Schütteln konnten jetzt die Luftblasen aus dem U-förmigen Rohr entfernt und das ganze Gefäss mit der Flüssigkeit gefüllt werden.

3. Die Herstellung der Lösungen.

Da durch Anwesenheit von Wasser die Komplexbildung verringert wird, musste der Wassergehalt in dem benutzten Aceton und Alkohol auf das äusserste Minimum herabgedrückt werden. Das Aceton wurde über weissem, geglühtem Kupfersulfat destilliert. Nach zweimaliger Destillation war das Minimum der Leitfähigkeit erreicht. Der Methylalkohol wurde nach dem Verfahren von Niels Bjerrum und Zechmeister[1]) gereinigt. Das benutzte Präparat enthielt weniger als 0·1% Wasser. Die verwandten Salze waren absolut rein und frei von Wasser.

---

[1]) Niels Bjerrum und Zechmeister, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 894. 1923.

4. Die Beschreibung der Methode.

Ich gehe nun zur Beschreibung der eigentlichen Versuche über. Die Handhabung des Apparats gestaltete sich folgendermassen:

Die Anode mit dem Zuleitungsdraht wird in den Tubus *E* eingesetzt und dann das Anodengefäss gewogen. Das Rohr *B* wird durch den Stöpsel *S* bei *b* abgeschlossen und der Apparat bis ungefähr 1 cm über *d* mit der Lösung gefüllt. Nachdem auch das Anodengefäss mit der Flüssigkeit gefüllt ist, wird es mittels des Schliffes bei *b* angesetzt und der Stöpsel *S* darauf in den oberen Teil von *B* gezogen. Bei *d* wird ein starker Pfropfen aus Glaswolle eingeführt und dann der Dreifuss mit dem Kathodengefäss in *K* aufgestellt. Nun kann der Apparat bis 1 cm über dem Kathodengefäss mit der Lösung gefüllt werden. Hierbei ist Sorge zu tragen, dass sich unter dem Schälchen keine Luftblasen ansammeln. Der Zuleitungsdraht wird darauf eingeführt, die Gefässe mit Korken verschlossen und der Strom eingeschaltet.

Sobald sich in dem Silbervoltameter eine hinreichende Menge Silber abgeschieden hatte, wurde der Strom unterbrochen, dann sogleich durch vorsichtiges Herabsenken des Stöpsels *S* die Anodenlösung von der übrigen Flüssigkeit getrennt und durch den Quetschhahn das Rohr des Stöpsels verschlossen, damit beim Abnehmen des Anodengefässes *A* die in dem Röhrchen enthaltene Flüssigkeit nicht in die Anodenlösung fliessen konnte. Darauf wurde das Anodengefäss abgenommen und gewogen. Das Leergewicht mit der Elektrode war bekannt, somit ergab die Differenz das Gewicht der Anodenlösung.

Die ursprüngliche Lösung und die Anodenlösung wurden analysiert. So konnte die Konzentrationsänderung ermittelt werden, die die Lösung um die Anode während des Versuchs erlitten hatte. Aus dem Gefäss *B* wurden mittels einer Pipette 10 cm^3 der Lösung entnommen und durch Schwefelwasserstoff qualitativ die Abwesenheit von Cadmium nachgewiesen. Es hatte somit keine Vermischung der Anoden- und mittleren Schicht stattgefunden.

Der Gehalt an Chlor, Brom oder Jod in den Lösungen wurde durch Titration nach der Methode Volhard unter Benutzung einer $^{1}/_{10}$ norm. Silbernitratlösung zum Fällen des Chlors als Chlorsilber und einer $^{1}/_{10}$ norm. Rhodanammoniumlösung zum Zurücktitrieren des überschüssigen Silbers bestimmt. Auf die Genauigkeit der Analyse musste die grösste Sorgfalt gelegt werden. Es wurden deshalb stets zwei bis drei Teile von je 10 bis 25 g titriert und der Mittelwert hieraus bei der Berechnung verwandt.

Wegen der Berechnung der Überführungszahlen aus den Analysendaten verweise ich auf die ausführliche Beschreibung in der Arbeit von HITTORF[1]).

5. Die experimentellen Daten und Ergebnisse.

In den Tabellen, die die ausgeführten Untersuchungen wiedergeben, sind der Einfachheit und Übersichtlichkeit wegen stets nur die aus zwei bis drei Titrationen erhaltenen Mittelwerte aufgeführt. Die erste Spalte zeigt die Dauer eines Versuchs, die zweite die Temperatur. Spalte 3 zeigt die Zusammensetzung der Lösung vor der Elektrolyse, Spalte 4 bis 6 die Verhältnisse in der Anodenlösung nach der Elektrolyse, Spalte 7 die Zusammensetzung der Anodenlösung vor dem Versuch, Spalte 8, deren Werte sich aus der Differenz von Spalte 5 und 7 ergeben, die vom Strom übergeführte Menge des Anions, Spalte 9 die während der Elektrolyse im Voltameter abgeschiedene Menge Silber. Spalte 10 als der Quotient der entsprechenden Werte aus Spalte 8 und 9 ergibt schliesslich die gesuchte Überführungszahl.

A. *NaJ*-Lösungen.

Wie die Tabelle 1 zeigt, liegen die Überführungszahlen des *J*-Ions zwischen 0·613 und 0·667. Der Wert von 0·614 für das Jodion in Lösungen von *NaJ* in reinem Aceton, welcher dem in Wasser ($n_J = 0{\cdot}605$) sehr nahe kommt, beweist, dass Komplexe, wenn überhaupt, nur in kleiner Zahl vorhanden sind. Durch Hinzufügen von Alkohol wird dieser Wert nicht geändert. Hieraus ist zu schliessen, dass entweder die Komplexe sehr stabil sind und durch Alkohol nicht zerstört werden, oder dass überhaupt keine Komplexe in nennenswerter Menge auch in den Acetonlösungen vorhanden sind. Da die folgenden Versuche zeigen, dass Alkohol die Komplexe bei anderen Salzen zerstört, was bei dem hohen Wert seiner Dielektrizitätskonstante ja auch von vornherein zu erwarten ist, so halte ich die Annahme, dass *NaJ* keine Komplexe in Aceton und in den Gemischen von Aceton mit Methylalkohol besitzt, für die wahrscheinliche.

B. *LiBr*-Lösungen.

Der Übersicht halber stelle ich die Ergebnisse in Fig. 3, wo die Ordinaten die Überführungszahlen darstellen und die Abszissen die Menge des zum Aceton hinzugefügten Methylalkohols angeben, zu-

[1]) HITTORF, Ostwalds Klass. d. exakt. Wiss. 21.

Tabelle 1. A. NaJ-Lösungen.

Dauer des Versuches in Stunden	T in Grad	100 g Lösungsmittel führten vor der Elektrolyse Gramm Jod	Die Anodenlösung nach der Elektrolyse: Gewicht der Anodenlösung in Gramm	Gehalt an Jod in Gramm	Menge des enthaltenen Lösungsmittels in Gramm	Die Anodenlösung enthielt vor der Elektrolyse Gramm Jod	Übergeführte Gramm Jod	Im Voltameter abgeschiedene Gramm Ag	Überführungszahl des Anions
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. NaJ in reinem Aceton.									
$6^1/_2$	18·8	2·812	60·215	1·9036	58·0466	1·6320	0·2716	0·3672	0·614
Mittlere Stromstärke 0·0135 Amp.									
2. NaJ in Aceton + 1 CH_3OH [1].									
$18^3/_4$	18·3	2·8336	52·9003	1·561	51·0899	1·4477	0·1133	0·157	0·613
Mittlere Stromstärke 0·003 Amp.									
3. NaJ in Aceton + 5 CH_3OH.									
$7^1/_4$	20	1·793	52·355	1·2249	50·9924	0·9143	0·3106	0·3954	0·667
Mittlere Stromstärke 0·0135 Amp.									
4. NaJ in Aceton + 10 CH_3OH.									
15	14·5	2·536	49·866	1·612	48·0715	1·219	0·393	0·5138	0·650
Mittlere Stromstärke 0·0086 Amp.									
5. NaJ in Aceton + 30 CH_3OH.									
15	16·5	4·0282	54·552	2·4848	51·7265	2·0835	0·4013	0·5138	0·663
Mittlere Stromstärke 0·0086 Amp.									
6. NaJ in Aceton + 50 CH_3OH.									
13	15·4	2·947	50·7153	1·7716	48·7192	1·4358	0·3358	0·4523	0·631
Mittlere Stromstärke 0·0084 Amp.									
7. NaJ in Aceton + 100 CH_3OH.									
13	17·3	3·054	54·3088	1·921	52·1362	1·5922	0·3288	0·4523	0·618
Mittlere Stromstärke 0·0084 Amp.									

[1]) Die alkoholischen Acetonlösungen wurden hergestellt, indem man 100 g Aceton mit 1 bzw. 5, 10, 30, 50 und 100 g Methylalkohol mischte.

Tabelle 2. B. $LiBr$-Lösungen.

15	17·5	3·054	54·3088	1·921	52·1362	1·5922	0·3288	0·4523	0·618

Mittlere Stromstärke 0·0081 Amp.

[1]) Die alkoholischen Acetonlösungen wurden hergestellt, indem man 100 g Aceton mit 1 bzw. 5, 10, 30, 50 und 100 g Methylalkohol mischte.

Tabelle 2. B. *LiBr*-Lösungen.

Dauer des Versuches in Stunden	Temperatur in Grad		100 g Lösungsmittel führten vor der Elektrolyse Gramm Brom	Die Anodenlösung nach der Elektrolyse			Die Anodenlösung enthielt vor der Elektrolyse Gramm Brom	Übergeführte Gramm Brom	Im Voltameter abgeschiedene Gramm *Ag*	Überführungszahl des Anions
	Anf.-	End.-		Gewicht der Anodenlösung in Gramm	Gehalt an Brom in Gramm	Lösungsmittel in Gramm				
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
1. *LiBr* in reinem Aceton.										
14 3/4	18·5	20·5	2·1355	63·015	1·800	61·111	1·305	0·495	0·8024	0·833
Mittlere Stromstärke 0·0135 Amp.										
2. *LiBr* in Aceton + 1 CH_3OH.										
14 1/2	15	17·8	2·3875	49·8665	1·571	48·203	1·151	0·420	0·6943	0·817
Mittlere Stromstärke 0·012 Amp.										
3. *LiBr* in Aceton + 10 CH_3OH.										
14 1/2	16·5	17·6	2·2854	53·909	1·5684	52·250	1·1942	0·3742	0·6943	0·727
Mittlere Stromstärke 0.012 Amp.										
4. *LiBr* in Aceton + 30 CH_3OH.										
14 3/4	15·3	15·3	2·349	51·718	1·585	50·047	1·175	0·410	0·8024	0·690
Mittlere Stromstärke 0·0135 Amp.										
5. *LiBr* in Aceton + 50 CH_3OH.										
14 3/4	17·3	16·3	2·7395	54·705	1·863	52·732	1·4446	0·4184	0·8024	0·704
Mittlere Stromstärke 0·0135 Amp.										
6. *LiBr* in Aceton + 100 CH_3OH.										
15 1/4	16·4	13·1	4·5843	64·636	3·1855	61·2202	2·8063	0·3792	0·7188	0·712
Mittlere Stromstärke 0·012 Amp.										

sammen. Im Vergleich zum *NaJ* finden wir hier bedeutend höhere Überführungszahlen, die beim Methylalkoholzusatz kleiner werden. Der hohe Wert von 0·833 für das Bromion in reinem Aceton kann nur daher rühren, dass die Lösung komplexe Ionen enthält. Nach Hinzufügen von 1% Methylalkohol ergibt sich die geringere Überführungszahl 0·817. Daraus folgt, dass durch den Alkohol die komplexen Ionen zerstört werden. Stärker noch macht sich diese Wirkung bei der dritten und vierten Lösung bemerkbar, wo die Überführungszahl auf 0·727 und schliesslich bei 30%igen Gemischen auf 0·690 sinkt. Es scheint aber, als ob der Methylalkohol nicht alle Komplexe zu zerstören vermag; nur so kann ich mir die letzten Zahlen erklären, die

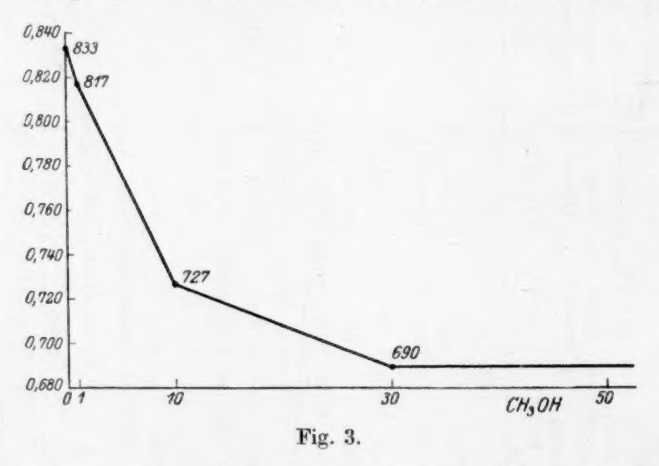


Fig. 3.

deutlich zeigen, dass mit zunehmender Konzentration die Überführungszahlen wachsen. Zusammenfassend ergibt sich also: **Lithiumbromid bildet in Aceton Komplexe, die durch Hinzufügen von Alkohol zerstört werden.**

C. *LiCl*-Lösungen.

Sêrkov[1]) fand für das Chlorion in *LiCl* in Aceton 1·45 als Überführungszahl und schloss hieraus auf starke Komplexbildung. Als Überführungszahlen finde ich 1·21 und 1·10, also einen um 0·24 geringeren Wert gegenüber der von Sêrkov gegebenen Zahl. Die Differenz konnte entweder daher rühren, dass die von mir verwandten Lösungen eine geringere Konzentration besassen oder aber, dass in dem Lithiumchlorid noch Spuren von Wasser vorhanden waren, durch welches

[1]) Sêrkov, Z. physikal. Chem. **73**, 557. 1910.

die Zerstörung der Komplexe schon begonnen hatte. Eine höhere Konzentration konnte ich nicht erzielen, obwohl ich die Lösungen 4 Stunden stehen liess. War das *LiCl* bisher mehrere Stunden im Trockenschrank auf 180° gehalten worden, so wurde es jetzt bis zur Schmelze erhitzt, wodurch wohl jede Spur von Wasser entfernt ist. Aber trotzdem lieferten die beiden folgenden Versuche keine höheren Werte. Da Sêrkov keine Angaben über die Konzentration seiner Lösungen, die Methode usw. macht und andererseits die von mir gefundenen vier Werte gut übereinstimmen, so halte ich meine Werte für die zuverlässigeren.

Überführungsmessungen in Aceton sind ausser von Sêrkov ausgeführt worden von Mc Bain und Coleman[1]). Walden[2]) hat sie aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet. Sie geben folgende Tabelle:

Tabelle 3.

	c	n_{J^-}	n_{Na^+}	$n_J + n_{Na}$
Mc Bain und Coleman . . .	1·2	0·682	0·284	0·971
	0·6	0·694	0·335	1·029
	0·12	0·566	—	—
Walden, Ulich und Busch	0·000	0·628	0·372	1·000

Im Vergleich zum *NaJ* und *LiBr* finden wir beim *LiCl* in Aceton Überführungszahlen grösser als Eins, also eine äusserst starke Komplexbildung. Dafür, dass tatsächlich eine sehr starke Komplexbildung vorhanden ist, spricht auch die Abnahme der Überführungszahlen mit der Verdünnung. Um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können, müssen sie, wenigstens in den ersten drei Lösungen, auf gleiche Konzentration (ungefähr 0·510 g *Cl*) interpoliert werden und geben dann die Näherungswerte 1·09, 0·97 und 0·96. Wir sehen, dass durch den Alkohol die Überführungszahlen im Anfang sehr schnell und stark abnehmen und sich dann von den Lösungen mit 10 CH_4O an langsamer verringern. Die meisten Komplexe sind also schon durch Hinzufügen von 10 Alkohol zerstört. Es scheint aber, als ob auch hier selbst bei grösseren Alkoholmengen noch Komplexe vorhanden sind; nur so lässt sich in Nr. 6 der Tabelle der Einfluss der Konzentration — Zunahme der Überführungszahl mit Zunahme der Konzentration — erklären. Die Überführungszahlen von Lithiumchlorid und Natriumbromid in Äthylalkohol sind von Drucker und Schingnitz[3]) gemessen worden und passen gut zu den von mir in Methylalkohol gefundenen Werten.

[1]) Mc Bain und Coleman, Trans. Faraday Soc. **15**, 27. 1919, zitiert nach Z. physikal. Chem. **123**, 467. 1926. [2]) Walden, Z. physikal. Chem. **123**, 467. 1926. [3]) Drucker und Schingnitz, Z. physikal. Chem. **122**, 149. 1926.

Tabelle 4.

Dauer des Versuches in Stunden	Temperatur in Grad		100 g Lösungsmittel führten vor der Elektrolyse Gramm Chlor	Die Anodenlösung nach der Elektrolyse			Die Anodenlösung enthielt vor der Elektrolyse Gramm Chlor	Übergeführte Gramm Chlor	Im Voltameter abgeschiedene Gramm Ag	Überführungszahl des Anions
	Anf.-	End.-		Gewicht der Anodenlösung in Gramm	Gehalt an Chlor in Gramm	Lösungsmittel in Gramm				
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
1. $LiCl$ in reinem Aceton.										
19	16·2	12·5	1·0777	50·746	0·6196	50·0182	0·539	0·0806	0·2025	1·210
Mittlere Stromstärke 0·002 Amp.										
19	16·4	12·6	0·7513	70·1615	0·5951	69·4629	0·5218	0·0733	0·2025	1·100
Mittlere Stromstärke 0·002 Amp.										
14 1/2	19·4	18·6	0·3653	60·5514	0·2802	60·2289	0·220	0·0602	0·1954	0·937
Mittlere Stromstärke 0·003 Amp.										
13	17·8	18	0·3965	52·1792	0·2846	51·8531	0·2056	0·079	0·221	1·088
Mittlere Stromstärke 0·004 Amp.										
2. $LiCl$ in Aceton $+ 1\, CH_3OH$.										
15	17·3	18·2	0·511	50·146	0·3508	49·7462	0·2542	0·0966	0·3006	0·978
Mittlere Stromstärke 0·006 Amp.										
3. $LiCl$ in Aceton $+ 5\, CH_3OH$.										
15	17·5	17·8	0·549	52·883	0·3861	52·4407	0·2879	0·0982	0·3006	0·993
Mittlere Stromstärke 0·006 Amp.										

Tabelle 4 (Fortsetzung).

3. $LiCl$ in Aceton $+ 5\,CH_3OH$.

15	17·5	17·8	0·549	52·883	0·3861	52·4407	0·2879	0·0982	0·3006	0·993

Mittlere Stromstärke 0·006 Amp.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Dauer des Versuches in Stunden	Temperatur in Grad		100 g Lösungsmittel führten vor der Elektrolyse Gramm Chlor	Die Anodenlösung nach der Elektrolyse			Die Anodenlösung enthielt vor der Elektrolyse Gramm Chlor	Übergeführte Gramm Chlor	Im Vol'ameter abgeschiedene Gramm Ag	Überführungszahl des Anions
	Anf.-	End.-		Gewicht der Anodenlösung in Gramm	Gehalt an Chlor in Gramm	Lösungsmittel in Gramm				
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
4. $LiCl$ in Aceton $+ 10\,CH_3OH$.										
15	20·3	20·3	1·2476	63·5606	0·9101	62·505	0·7798	0·1303	0·5066	0·782
Mittlere Stromstärke 0·008 Amp.										
5. $LiCl$ in Aceton $+ 30\,CH_3OH$.										
15	17·8	16·7	1·662	50·6435	0·9513	49·5386	0·8233	0·128	0·5066	0·768
Mittlere Stromstärke 0·008 Amp.										
6. $LiCl$ in Aceton $+ 50\,CH_3OH$.										
15	19·7	18·4	1·331	53·557	0·8158	52·6142	0·7003	0·1155	0·5066	0·693
Mittlere Stromstärke 0·008 Amp.										
15¼	17	13·1	4·268	55·092	2·3971	52·272	2·231	0·1661	0·7188	0·703
Mittlere Stromstärke 0·012 Amp.										
7. $LiCl$ in Aceton $+ 100\,CH_3OH$.										
13¼	19	18·6	2·0592	62·9815	1·4246	61·3266	1·2628	0·1618	0·7545	0·652
Mittlere Stromstärke 0·0132 Amp.										

Das Ergebnis der Untersuchung ist: *LiCl* zeigt in Aceton starke Komplexbildung. Durch Hinzufügen von Alkohol werden diese Komplexe im Anfang sehr schnell, von Gemischen, die auf 100 g Aceton 10 g CH_4O enthalten, an langsamer zerstört.

6. Schlussbetrachtung.

Durch die Versuche ist das Vorhandensein von Komplexen in den Acetonlösungen des *LiCl* und *LiBr* nachgewiesen. Die Komplexität ist am stärksten beim *LiCl* ($n_{Cl} = 1{\cdot}21$) und nimmt über *LiBr* ($n_{Br} = 0{\cdot}833$) zu *NaJ* ($n_J = 0{\cdot}614$) hin ab; bei dem letzteren Salz ist keine oder nur eine sehr geringe Komplexbildung vorhanden. Welcher Art diese komplexen Aggregate sind, ob Li_2Cl_2, Li_3Cl_3 usw. lässt sich auf Grund der vorliegenden Messungen nicht feststellen. Doch ist anzunehmen, dass die Acetonlösungen des *LiCl* sehr grosse Aggregate von der Form Li_nCl_n enthalten, einmal wegen der geringen Leitfähigkeit, und zum anderen lässt sich nur auf diese Weise der starke Einfluss der Verdünnung auf die Überführungen in diesen Lösungen erklären. Die hohen Komplexe sind wenig stabil und nur in konzentrierten Lösungen beständig, bei geringer Zunahme der Verdünnung zerfallen sie sofort in weniger grosse Aggregate, die schliesslich durch Hinzufügen von Alkohol weiter aufgespaltet werden. Dieses bedingt auch die schnelle Abnahme der Überführungszahl bei Zusätzen von 1 bis 10 Alkohol.

Ergebnisse.

1. Es werden die Überführungszahlen von *NaJ*, *LiBr* und *LiCl* in Aceton und in Aceton-Methylalkoholmischungen gemessen.

2. *NaJ* besitzt in Aceton und in den Gemischen von Aceton mit Methylalkohol keine Komplexe.

3. *LiBr* bildet in Aceton Komplexe, die durch Hinzufügen von Alkohol zerstört werden.

4. *LiCl* zeigt in Aceton starke Komplexbildung. Durch Hinzufügen von Alkohol werden diese Komplexe im Anfang sehr schnell, bei grösseren Zusätzen von Alkohol langsamer zerstört.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine stete Hilfe spreche ich Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Gerhard Schmidt meinen herzlichsten Dank aus.

Münster i. Westf., Physikal. Institut.
September 1928.

Über die Beeinflussung des Leitvermögens der Halogensalze des Natriums, Lithiums und Kaliums in Gemischen von Alkohol und Aceton durch Jodzusätze.

Von

Fr. Nies.

(Eingegangen am 18. 10. 28.)

Wie Herr BIRKENSTOCK in der vorhergehenden Arbeit nachgewiesen hat, enthalten die Aceton- und Methylalkohollösungen von NaJ keine Komplexe, die Acetonlösungen von $LiCl$ und $LiBr$ sehr viele, die bei Alkoholzusatz zerfallen. In der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt, dass Jodzusätze im allgemeinen die Leitfähigkeit dieser Lösungen steigert. Da sich hierbei das schwerbewegliche J_3-Ion bildet, so kann die Zunahme der Leitfähigkeit nur durch die stärkere Dissoziation erklärt werden. Es können somit diese starken Elektrolyte nicht, wie es eine bekannte Theorie annimmt, vollständig dissoziiert sein. J_2 sprengt das unzersetzte Molekül. Diese Erscheinung liefert uns eine Methode, um zu entscheiden, ob ein Salz vollständig dissoziiert ist oder nicht.

1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit, welche den wesentlichen Inhalt meiner von der philosophischen Fakultät der Universität Münster i. Westf. angenommenen Dissertation enthält, bildet die Ergänzung bzw. Fortsetzung der unmittelbar vorhergehenden Abhandlung von Herrn BIRKENSTOCK. Da derselbe auseinandergesetzt hat, welche Gesichtspunkte uns bei unseren Arbeiten leiteten, kann auf die dortigen Ausführungen verwiesen werden.

Wie H. BRUNS[1]) und E. THÖNNESSEN[2]) nachgewiesen, steigern Jodzusätze die Leitfähigkeit von konzentrierten wässerigen CdJ_2-Lösungen und von Lösungen von KJ, NaJ, HgJ_2 in den Alkoholen. Da sich bei Jodzusatz das schwerer bewegliche J_3-Ion bildet, so kann die Zunahme der Leitfähigkeit nur auf die Zunahme der Dissoziation zurückgeführt werden. Daraus folgt, dass diese Salze in den Alkoholen und in Aceton nicht vollständig dissoziiert sein können.

Da die CdJ_2-Lösungen sicher komplexe Ionen enthalten, so kann die Zunahme der Leitfähigkeit nach dem Jodzusatz darauf zurückgeführt werden, dass diese Komplexe zersprengt werden. Und ebenso

---

[1]) H. BRUNS, Z. Physik **34**, 751 bis 765. 1925. [2]) E. THÖNNESSEN, Z. Physik **41**, 810. 1927.

könnte man die Zunahme der Leitfähigkeit bei den alkoholischen und Acetonlösungen erklären.

Es erhebt sich nun die Frage, sprengt Jod nur komplexe Salze oder vermag es vielleicht sogar ein einfaches Molekül zu zersetzen. Betrachten wir z. B. das Molekül *KJ*. Vereinigt sich zugesetztes Jod mit dem Jod des *KJ*, so wird die Anziehungskraft zwischen dem *J* und dem *K* in *KJ* geschwächt, und das Salz dissoziiert dann leichter. Dieses lässt sich auf folgende Weise prüfen:

Man fügt zu einer Lösung, die sicher keine komplexen Salze enthält, Jod, nimmt die Leitfähigkeit zu, so muss nach dem vorhergehenden die Zahl der Ionen zugenommen haben und das Jod hat daher das einfache Molekül zersprengt. Nimmt dagegen die Leitfähigkeit ab, so hat sich das J_2 an das *J*-Ion gelagert, dessen Beweglichkeit dadurch abnimmt und damit auch die Leitfähigkeit der Lösung, oder es haben sich beide Einflüsse, der sprengende und der anlagernde, geltend gemacht, der letzte Faktor ist aber stärker gewesen. Jedenfalls kann man, wenn die Leitfähigkeit zunimmt, schliessen, dass das Jod das einfache Molekül zersetzt.

Es kommt also zunächst darauf an, festzustellen, ob ein Salz Komplexe enthält oder nicht. Dies ist durch Bestimmung der Überführungszahlen einer Reihe von Salzen in Alkohol, Aceton und den Gemischen dieser beiden durch Herrn Birkenstock geschehen. Die Untersuchung einer wässerigen Lösung kommt nicht in Betracht, da in dieser die starken Elektrolyte so stark dissoziiert sind, dass die sprengende Wirkung des Jods sich nicht geltend machen kann (vgl. die in der Arbeit von Herrn Birkenstock besprochenen Versuche von M. Le Blanc und Noyes an wässerigen *KJ*-Lösungen).

Im Anschluss an die Arbeit von Herrn Birkenstock habe ich die Leitfähigkeit derselben Lösungen mit und ohne Zusatz von Jod gemessen, um festzustellen:

1. ob Jod nur komplexe Salze oder auch einfache Moleküle sprengt und

2. ob sich das Jod auch an andere Halogene wie *Br* und *Cl* anlagert und auch diese Moleküle dissoziiert.

2. Versuchsanordnung.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der Methode von Kohlrausch[1]) mit tausendteiliger Walzenbrücke und Hörtelephon

[1]) Kohlrausch-Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. 2. Aufl. 1916.

durchgeführt. Die Brücke wurde nach Normalwiderständen geeicht und korrigiert. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit dienten in der Hauptsache zwei Gefässe. Das erstere hatte zwei grössere eingeschmolzene Platinelektroden. Das zweite war von veränderlicher Kapazität. Da die Verbindung vom Leitgefäss über die Walzenbrücke zum Widerstand aus dicken Kupferdrähten und Quecksilberbädern bestand, konnte dieser Teil der Leitung als widerstandslos betrachtet werden. Die spez. Gewichte wurden mit einem Pyknometer der SPRENGEL-OSTWALDschen Form bei drei bis vier verschiedenen Temperaturen (18° bis 35°) ermittelt. Wegen der Reinigung der Chemikalien verweise ich auf die vorhergehende Arbeit von Herrn BIRKENSTOCK.

3. Messungen.

Durch sorgfältiges wiederholtes Eichen der Gefässe und durch Mittelung derselben Leitfähigkeit aus fünf verschiedenen Versuchen bei verschiedener Temperatur wurden die Fehler der Messung auf ein Minimum beschränkt. Verschiedentlich wurden Flüssigkeiten in dem Gefäss mit den verschiebbaren Elektroden über Nacht stehen gelassen und am anderen Morgen die Untersuchung neu durchgeführt. Es wurden keine oder nur ganz geringe Abweichungen von der am Tage vorher gefundenen Leitfähigkeit festgestellt. Ebensowenig zeigten sich Abweichungen in der Leitfähigkeit, wenn man statt von der niederen zur höheren Temperatur, von der höheren zur niederen ging. In den folgenden Tabellen bedeuten t die im Wasserbad beobachtete Temperatur und Λ das Äquivalentleitvermögen. Um Platz zu sparen, gebe ich nicht die einzelnen Messungsresultate, sondern nur das Äquivalentleitvermögen.

Tabelle 1.

NaJ in Gemischen von Aceton und Alkohol.

1. 1·39% *NaJ* in Aceton.

a) Ohne Jod		b) 3·36% Jod		c) 7·65% Jod	
$t°$	Λ	$t°$	Λ	$t°$	Λ
18·2	77·11	18·2	134·61	18·45	224·2
25·3	78·78	25·45	141·98	25·65	234·9
30·15	79·86	30·35	146·66	30·3	241·5
35.35	80·38	35·1	150·95	35·2	248·6
40·27	80·70	40·2	155·50	40·8	257·3

2. 3·24% NaJ in Aceton + 1 Methylalkohol[1]).

a) Ohne Jod		b) 3·69% Jod		c) 10·16% Jod	
t^0	Λ	t^0	Λ	t^0	Λ
18	62·15	18·2	83·35	18·2	138·0
25·2	63·67	25·18	87·97	25·4	146·5
30·4	64·68	30·2	90·83	30·1	151·9
34·9	65·35	35·3	94·21	35·07	157·6
39	66·09	40·4	97·13	40·1	163·6

3. 2·07% NaJ in Aceton + 5 Methylalkohol.

a) Ohne Jod		b) 3·35% Jod		c) 6·67% Jod	
t^0	Λ	t^0	Λ	t^0	Λ
17·95	71·38	18·45	104·3	18·4	147·3
25·3	74·37	25·2	109·8	25·15	154·7
30·25	76·07	30·1	113·6	30·15	160·0
35·16	77·76	35·1	117·7	35	165·3
40·2	79·74	39·9	121·2	40·2	170·5

4. 2·91% NaJ in Aceton + 10 Methylalkohol.

a) Ohne Jod		b) 2·27% Jod		c) 5·23% Jod	
t^0	Λ	t^0	Λ	t^0	Λ
18·15	66·29	18·15	77·53	18·4	97·7
25·15	69·81	25·25	82·42	25·4	104·1
30·1	72·07	30·2	85·85	30·1	108·4
35·0	74·26	35·15	89·08	35·15	112·8
39·5	76·40	40·05	92·21	40·1	117·5

5. 4·54% NaJ in Aceton + 30 Methylalkohol.

a) Ohne Jod		b) 3·33% Jod		c) 8·07% Jod	
t^0	Λ	t^0	Λ	t^0	Λ
18·2	59·63	18·2	66·10	18·2	83·0
25·1	62·90	25·25	71·15	25·15	89·3
30·3	65·55	30·25	74·62	30·25	93·8
35	67·66	35·15	77·78	35·2	98·3
40·2	70·52	40·05	81·22	40·0	102·5

[1]) Die alkoholischen Acetonlösungen wurden hergestellt, indem man 100 g Aceton mit 1 bzw. 5, 10, 30, 50 und 100 g Methylalkohol mischte.

6. 3·36% *NaJ* in Aceton + 50 Methylalkohol.

a) Ohne Jod		b) 3·98% Jod		c) 9·60% Jod	
t^0	Λ	t^0	Λ	t^0	Λ
18·2	64·41	18	76·93	18·85	112·2
25·4	69·91	25·3	83·25	25	120·0
30·1	72·83	30·3	87·47	30·2	126·6
35·1	75·69	35·05	91·63	35·3	133·1
40·05	78·39	40·2	95·95	40·1	139·0

7. 3·40% *NaJ* in Aceton + 100 Methylalkohol.

a) Ohne Jad		b) 4·20% Jod		c) 7·63% Jod	
t^0	Λ	t^0	Λ	t^0	Λ
18·4	67·81	18·4	73·0	18·15	89·6
25·4	72·87	25·2	79·2	25·4	97·9
30·1	76·12	30·1	83·6	30·1	103·0
35·3	79·69	35·3	88·3	35·1	108·8
39·95	83·00	40·2	92·8	39·9	114·4

Aus den vorliegenden Tabellen ergibt sich:

Jodzusätze steigern stets die Leitfähigkeit von *NaJ* in Aceton und in Aceton-Methylalkoholgemischen.

Zur genaueren Berechnung der Zunahme der Leitfähigkeit durch Jodzusatz in den verschiedenen Aceton-Alkoholgemischen hätte die Leitfähigkeit mit variierendem *NaJ*-, Alkohol- und Jodgehalt gemessen werden müssen. Es hätte sich dies aber kaum gelohnt, da es vorläufig nicht möglich ist, den Gehalt der Lösungen an Komplexen und einfachen Molekülen und den entsprechenden Ionen zu berechnen. Ich begnüge mich daher, in der Tabelle 2 die Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit, welche bei verschiedenem Gehalt an *NaJ*-Lösungen durch 5% Jod bei gleicher Temperatur hervorgerufen wird, zusammenzustellen.

Die in der letzten Kolonne verzeichneten Zunahmen nach Zusatz von Jod sind nicht streng vergleichbar, da der Gehalt an *NaJ* ein verschiedener war. Trotzdem ergibt sich mit Sicherheit: Jod steigert die Leitfähigkeit von *NaJ* in reinem Aceton am stärksten, mit steigendem Alkoholgehalt nimmt diese Beeinflussung ab.

Die Erklärung hierfür ist einfach: In Acetonlösungen ist das Salz wenig, in den Alkohollösungen dagegen stark dissoziiert, die spren-

Tabelle 2.

Prozent NaJ	Ohne Jod	5% Jod	Zunahme in Prozent
1. NaJ in Aceton + 0 CH_4O bei 18°			
1·39	77·1	170	212
2. NaJ in Aceton + 1 CH_4O			
3·24	62·1	95	53
3. NaJ in Aceton + 5 CH_4O			
2·07	71·4	124	75
4. NaJ in Aceton + 10 CH_4O			
2·91	66.3	95·5	44
5. NaJ in Aceton + 50 CH_4O			
3·36	64	83	30
6. NaJ in Aceton + 100 CH_4O			
3·40	67	77	14

gende Wirkung des Jods muss daher in den ersteren Lösungen gross sein und mit steigendem Alkoholgehalt abnehmen, wie es auch die Versuche zeigen.

Aus den Messungen von Herrn Birkenstock über die Überführungszahlen von NaJ in Aceton und in Aceton-Methylalkohol geht hervor, dass dieses Salz in diesen Lösungen keine Komplexe enthält. Wir müssen aus diesem Ergebnis im Verein mit meinen Leitfähigkeitsmessungen schliessen, dass Jod auch die einfachen Moleküle NaJ sprengt. Dieser Schluss wird nicht geändert, selbst wenn kleine Mengen von Komplexen in der Lösung vorhanden sind, denn man muss stets bedenken, dass durch Jodzusatz die Beweglichkeit des Jodions herabgesetzt wird und damit auch die Leitfähigkeit abnimmt. Nur dadurch, dass die Jodzusätze gleichzeitig eine sprengende Wirkung ausüben, nimmt die Zahl der Ionen und damit die Leitfähigkeit zu. Wenn daher das Jod nur die Komplexe zersprengte, so wäre wegen deren kleiner Anzahl höchstens nur eine geringe Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit zu erwarten. Tatsächlich wird aber die Leitfähigkeit nach Jodzusatz in den Acetonlösungen um 200% grösser.

In den nachfolgenden Tabellen gebe ich nur einen kurzen Auszug aus meinen Messungen, nämlich die Äquivalentleitfähigkeiten bei 18°

und 40° ohne und nach Zusatz von 5% und 10% Jod. Die Zahlen sind durch graphische Interpolation gewonnen.

Tabelle 3. *LiCl* in Aceton + Methylalkohol.

t°	Ohne Jod	5% Jod	10% Jod	Zunahme für	
				5% Jod in Prozent	10% Jod in Prozent
0·89% *LiCl* in Aceton					
18	14	67	122	380	771
40	14·4	79	142	449	986
0·61% *LiCl* in Aceton + 1 CH_4O					
18	6·8	97	168	1320	2370
40	7·1	114	196	1530	2660
0·65% *LiCl* in Aceton + 5 CH_4O					
18	12·7	90	163	590	1150
40	14	104	194	640	1290
1·47% *LiCl* in Aceton + 10 CH_4O					
18	12	39	66	225	450
40	14	45	79	222	407
1·95% *LiCl* in Aceton + 30 CH_4O					
18	18·5	34	51	84	176
40	22	41	62	86	181
1·57% *LiCl* in Aceton + 50 CH_4O					
18	26	45	68	73	160
40	31	53	83	70	167
2·38% *LiCl* in Aceton + 100 CH_4O					
18	24·5	32·5	44	33	80
40	29	42	56	34	93

Aus der Tabelle 3 ergibt sich:

1. *LiCl* verhält sich in Aceton und in den Aceton-Methylalkoholgemischen wie *NaJ*; durch Jodzusätze wird die Äquivalentleitfähigkeit gesteigert. Die Steigerung ist bei *LiCl* eine enorme, bis über 2000%, und viel grösser als bei *NaJ*.

2. Jod setzt das Äquivalentleitvermögen im allgemeinen um so mehr herauf, je geringer der Alkoholgehalt ist.

3. Die Steigerung der Äquivalentleitfähigkeit ist ungefähr proportional dem Jodzusatz.

4. Der Temperatureinfluss (zwischen 18° und 40°) ist gering.

Nach Herrn Birkenstock zeigt *LiCl* in Aceton starke Komplexbildungen, durch Alkoholzusatz werden diese Komplexe zerstört, so dass in den stark methylalkoholischen Lösungen Komplexe wohl kaum noch vorhanden sind. Aus diesen Ergebnissen im Verein mit meinen Leitfähigkeitsmessungen lässt sich entnehmen:

1. Jod sprengt besonders stark die Komplexe. Dies wird bewiesen durch die enorme Wirkung des Jods auf die reinen Acetonlösungen.

2. Jod sprengt auch die einfachen Moleküle. Dies geht aus der Zunahme der Leitfähigkeit nach Jodzusatz in den Lösungen mit grösserem Alkoholgehalt hervor, die keine Komplexe oder nur in geringer Zahl enthalten. Dies Ergebnis stimmt mit dem bei *NaJ* gefundenen überein.

3. Jod lagert sich auch an das Chlor im Salz und bildet ein komplexes Ion, wahrscheinlich $Cl\text{-}J_2$[1]).

Man könnte gegen die Deutung dieser Versuche den Einwand erheben, dass Jod keineswegs das Molekül dissoziiere, sondern nur die Beweglichkeit der Ionen steigere. Man könnte sich die Vorstellung bilden, dass in der Acetonlösung das *Li*-Ion und das *J*-Ion mit einer sehr grossen Anzahl von Acetonmolekülen umgeben seien, und dass diese durch das zugesetzte Jod verdrängt werden, so dass das Ion jetzt kleiner würde und damit eine grössere Beweglichkeit erhielte. Diese Annahme ist aber äusserst unwahrscheinlich, denn bei wässerigen Lösungen ist direkt bewiesen, dass die Beweglichkeit der Jodionen abnimmt durch Zusatz von J_2. Es ist auch kaum denkbar, dass die Beweglichkeit durch Verdrängung von adhärierenden Acetonmolekülen durch J_2 um weit über 2000% zunehmen kann. Das verschiedene Verhalten von *NaJ* und *LiCl* in bezug auf die Steigerung des Äquivalentleitvermögens durch Jodzusätze, das, wie oben ausgeführt, sich leicht auf die verschiedene Komplexbildung zurückführen lässt, würde auch völlig unerklärlich sein. Rein chemische Gründe machen es schliesslich zur Gewissheit, dass die Salze in Aceton nicht dissoziiert

[1]) Dass sich J_2 an Chlorionen anlagert, geht auch aus der Löslichkeitserhöhung von J_2 in *KCl*-Lösungen gegenüber reinem Wasser hervor. Vgl. E. Brunner, Diss. S. 53. Göttingen 1903.

sind. Denn leitet man trockenes *HCl* in absolut entwässertes Aceton, so ist die Lösung, wie ich mich überzeugt habe, ganz indifferent und greift nicht einmal *Na* oder $CaCO_3$ an; entsprechend klein ist auch die Leitfähigkeit.

Tabelle 4. 2·10% *LiBr* in Aceton.

t^0	Ohne Jod	5% Jod	10% Jod	Zunahme für	
				5% Jod in Prozent	10% Jod in Prozent
18	13·5	69·5	116	410	760
40	15·7	81	138	410	780

LiBr wurde nur in reinem Aceton untersucht. Auch bei dieser Lösung findet eine sehr starke Erhöhung der Leitfähigkeit durch Jod statt. Da durch Herrn Birkenstock auch hier Komplexe nachgewiesen sind, so kann man daraus den Schluss ziehen, dass Jod auch die *LiBr*-Komplexe sprengt und sich an das *Br* im Salz anlagert.

Tabelle 5. *KJ* in Methylalkohol.

t^0	Ohne Jod	5% Jod	10% Jod	Zunahme für	
				5% Jod in Prozent	10% Jod in Prozent
6·58% *KJ* in Methylalkohol					
18	55·8	61	63·8	9	14
40	71·5	78	82·4	9	14
3·37% *KJ* in Methylalkohol					
18	62·9	72	63·3	14	0·6
40	80·3	92	81·6	14	1·6
1·65% *KJ* in Methylalkohol					
18	71	72·5	66	2	— 7
40	90	94·6	87	5	— 3
1·02% *KJ* in Methylalkohol					
18	77	75	70	— 3	— 9
40	98	87	92	— 11	— 6
0·395% *KJ* in Methylalkohol					
18	86	79	75	— 8	— 13
40	110	104	99	— 6	— 10

Die vorliegende Beobachtungsreihe wurde gemacht, um den Einfluss der Konzentration auf die Änderung des Äquivalentleitvermögens durch Jodzusätze festzustellen.

Aus der Tabelle 5 ergibt sich: In verdünnten Lösungen von KJ in Methylalkohol erniedrigt Jod die Leitfähigkeit, in konzentrierteren steigert es dagegen die Leitfähigkeit. Dies Ergebnis ist bereits von THÖNNESSEN[1]) gefunden worden, der zeigt, dass die weniger starken Lösungen, ungefähr von 2% an, sich wie die wässerigen KJ-Lösungen verhalten, indem bei beiden durch Jodzusatz die Leitfähigkeit herabgedrückt wird, und zwar um so stärker, je grösser der Prozentgehalt der zugefügten Jodmenge ist. Die Abnahme der Leitfähigkeit ist leicht verständlich, denn in den verdünnten Lösungen ist das Salz weitgehend dissoziiert, so dass die sprengende Wirkung des Jods sich nicht recht geltend machen kann. Da sich aber zugleich das schwerbewegliche J_3-Ion bildet, so nimmt die Leitfähigkeit ab. Bei den konzentrierteren Lösungen, in welchen das Salz nicht so weit dissoziiert ist, überwiegt dagegen die sprengende Wirkung des Jods.

Tabelle 6. $LiCl$ in Methylalkohol.

t^0	Ohne Jod	5% Jod	10% Jod	Zunahme für	
				5% Jod in Prozent	10% Jod in Prozent
4·31% $LiCl$ in Methylalkohol					
18	21	23	24	10	14
40	28·5	31	32	9	10
1·01% $LiCl$ in Methylalkohol					
18	40	43	45	7	12
40	52	56	57	8	9
0·51% $LiCl$ in Methylalkohol					
18	48	52	52	8	8
40	63	67	68	6	8
0·44% $LiCl$ in Methylalkohol					
18	51·8	55	56	6	6
40	66·8	71	72	6	6
0·26% $LiCl$ in Methylalkohol					
18	76·5	47	47	— 39	— 39
40	93·7	61	60·5	— 35	— 35

[1]) THÖNNESSEN, Z. Physik 41, 810. 1927.

Die alkoholischen *LiCl*-Lösungen verhalten sich wie die *KJ*-Lösungen, indem in beiden Fällen bei den stärker konzentrierten Lösungen eine Zunahme der Leitfähigkeit durch Jodzusatz, bei den schwächeren hingegen eine Abnahme stattfindet. Verschieden ist das Verhalten der Leitfähigkeit der beiden Lösungen bezüglich der Salzkonzentration. Während beim Kaliumjodid schon bei einer 2%igen Lösung eine Abnahme der Leitfähigkeit durch Jodzusatz vorhanden ist, tritt eine solche beim *LiCl* schon bei der 0·2%igen Lösung auf. Da nach den Untersuchungen von Herrn Birkenstock Alkchol die Komplexe zerstört, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass in den vorhin untersuchten Lösungen von *KJ* und *LiCl* in Methylalkohol keine Komplexe enthalten sind. Wenn nun trotzdem diese Lösungen ihre Leitfähigkeit durch Jodzusatz erhöhen, so kann das nur daher kommen, dass:

1. noch einfache *KJ*- und *LiCl*-Moleküle vorhanden sind, also noch keine vollständige Dissoziation eingetreten ist,

2. Jod auch die einfachen Moleküle *KJ* und *LiCl* sprengt und

3. sich Jod nicht nur an das Jodion, sondern auch an das *Cl*-Ion anlagert.

Um die Aceton- und Alkchollösungen besser miteinander vergleichen zu können, habe ich die Tabelle 7 zusammengestellt, welche bei gleichem Salzgehalt die Leitfähigkeit in diesen Lösungsmitteln mit und ohne Zusatz von Jod enthält.

Tabelle 7.

	Ohne Jod Λ	5% Jod Λ	10% Jod Λ
1·65% *KJ* in CH_3OH	71	72·5	66
1·60% *KJ* in Aceton	78	160	—
0·89% *LiCl* in CH_3OH	42	45	45
0·89% *LiCl* in Aceton	14	79	142

Die Tabelle 7 zeigt das verschiedene Verhalten der Leitfähigkeit in den alkoholischen und acetonischen Lösungen bei gleicher *KJ*- und *LiCl*-Konzentration und gleicher Temperatur (18°). Während in den alkoholischen Lösungen nur eine ganz geringe Zunahme der Leitfähigkeit durch Jodzusatz bewirkt wird, bei der *KJ*-Lösung nach grossem Jodzusatz sogar eine Abnahme stattfindet, ist bei den acetonischen

Lösungen die Zunahme der Leitfähigkeit gewaltig. Die Erklärung hierfür ist bereits oben gegeben. Die vorstehenden Versuche stehen ebenso wie die von THÖNNESSEN mit der Theorie der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte in allen Lösungsmitteln im schärfsten Widerspruch.

Ergebnisse.

1. Jodzusätze erhöhen die Leitfähigkeit von *NaJ* in Aceton-Alkohollösungen.
2. Je mehr Alkohol in den Lösungen vorhanden ist, desto geringer ist die Zunahme der Leitfähigkeit durch Jodzusatz.
3. Jodzusatz erhöht die Leitfähigkeit von *LiBr* in reinem Aceton.
4. Bei den *KJ*- und *LiCl*-Lösungen in reinem Alkohol findet nur bei den stärkeren Konzentrationen eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch Jodzusatz statt.
5. Bei den schwächeren Konzentrationen derselben Lösungen zeigt sich eine Abnahme der Leitfähigkeit, und zwar um so stärker je grösser der Prozentgehalt der zugefügten Jodmenge ist.
6. Das Jod sprengt nicht nur Komplexe, sondern auch einfache Moleküle.
7. Das Jod lagert sich nicht nur an das Jod der Jodsalze, sondern auch an die anderen Halogene und bildet mit ihnen Komplexe.
8. Meine Versuche stehen mit der Theorie der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte in allen Lösungsmitteln im vollsten Widerspruch.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine stete Hilfe spreche ich Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. GERHARD SCHMIDT meinen herzlichsten Dank aus.

Münster i. Westf., Physikal. Institut.
September 1928.

Anwendung der Langmuirschen Theorie auf die Adsorption von Gasen an Holzkohle.

Von

M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Eingegangen am 13. 11. 28.)

Inhaltsangabe:

In einer Reihe von Fällen, in denen die Langmuirsche Formel die Adsorptionsisothermen recht gut darzustellen vermag, zeigt eine Prüfung der weiteren Forderungen der Theorie, dass diese nicht erfüllt worden sind, und dass daher die Übereinstimmung nur zufälliger Art ist.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit behandelt H. Zeise[1]) die Frage, ob die Adsorption von Gasen an Kohle besser durch die Theorie von Langmuir oder auf Grund meiner Vorstellungen[2]) dargestellt werden kann. Da es ihm gelingt, die Isothermen mit Hilfe der Langmuirschen Formel darzustellen, und er andererseits die Leistungsfähigkeit meiner Theorie für die gleichen Fälle unbefriedigend findet, entscheidet er sich zugunsten der Langmuirschen Auffassung. Auf die Kritik, die dabei meiner Theorie zuteil wird, komme ich zum Schluss noch kurz zurück und wende mich zunächst dem positiven Teil der Zeiseschen Darlegungen zu.

Interessant ist nämlich, dass — obwohl die Langmuirsche Formel hier tatsächlich recht gut den Versuchsergebnissen angepasst werden konnte — eine nähere Betrachtung der Ergebnisse doch lehrt, dass man aus ihnen gerade die Ungültigkeit der Langmuirschen Theorie für den vorliegenden Fall zu schliessen hat. Das ist lehrreich, da man davor gewarnt wird, die Übereinstimmung einer Isotherme mit der Langmuirschen Formel als Bestätigung ihrer Voraussetzungen zu bewerten — wenn man nicht in der Lage ist, zugleich auch andere Forderungen der Langmuirschen Theorie zu verifizieren.

In der Langmuirschen Adsorptionsisotherme

$$q = \frac{c_1 c_2 p}{1 + c_2 p} \tag{1}$$

---

[1]) H. Zeise, Z. physikal. Chem. **136**, 407. 1928, Kapitel III. [2]) Vrhdlg. Deutsch. Physikal. Ges. **18**, 53. 1926.

(q = adsorbierte Menge pro Oberflächeneinheit, p = Druck im Adsorptionsraum) bedeutet die Konstante c_1 die Anzahl der Stellen pro Flächeneinheit, an denen ein Molekül adsorbiert werden kann. Die Konstante c_2 hat gemäss der statistischen Mechanik den Wert

$$c_2 = v e^{\frac{\varepsilon}{RT}}, \text{[1]} \tag{2}$$

wo v das Volumen des Wirkungsbereichs einer Bindungsstelle angibt, innerhalb deren das Adsorptionspotential ε herrscht. Nimmt man an Stelle eines einheitlichen Adsorptionspotentials ε eine quasielastische Bindung an, so tritt an Stelle von v das Volumen, das ein adsorbiertes Molekül durch seine Schwingungen im Mittel ausfüllt. Für dieses Volumen $\tilde{v}$ gilt, wie HERZFELD[2]) zeigt

$$\tilde{v} = \left(\frac{\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}}}{2\pi\nu}\right)^3,$$

wo ν die Frequenz der Schwingung bedeutet. Dann wird

$$c_2 = \left(\frac{\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}}}{2\pi\nu}\right)^3 e^{\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{2a}$$

Sowohl gemäss (2), als auch gemäss (2a) fällt c_2 im wesentlichen exponentiell mit T ab, weil die Temperaturfunktion $T^{3/2}$, die in (2a) vorkommt, neben dem Exponentialfaktor zurücktritt.

Eine Isothermenschar entspricht demnach nur dann der LANGMUIRschen Theorie, wenn in den Adsorptionsisothermen, die man gemäss Gleichung (1) mit zwei Konstanten darstellen kann

1. die Konstante c_1 unabhängig von der Temperatur ist,
2. die Konstante c_2 exponentiell mit der Temperatur abfällt.

Bezüglich der eigenen Versuche von J. LANGMUIR[3]) hat bereits E. HÜCKEL[4]) darauf hingewiesen, dass sie eine stark temperaturabhängige Konstante c_1 ergeben und daher die Ungültigkeit der

---

[1]) Vgl. E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation. S. 172. Leipzig 1928. [2]) Kinetische Theorie der Wärme. Braunschweig 1925. S. 301. (MÜLLER-POUILLET III. 2.) [3]) J. LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. 40, 1361. 1918. [4]) E. HÜCKEL, loc. cit., S. 174.

Langmuirschen Theorie für die Adsorption an glatten Flächen beweisen.

Herr Zeise zeigt nun, wie erwähnt, dass man auch die Adsorptionsisothermen von Gasen an Kohle (wie sie von Titoff, Homfray und Richardson gemessen worden sind), vielfach mit Hilfe der Langmuirschen Gleichung darstellen kann. Dabei werden die Konstanten c_1 und c_2 bei jeder Temperatur passend gewählt. Das Ergebnis ist, dass weder c_1 als unabhängig von der Temperatur herauskommt, noch auch (wie eine Nachrechnung gezeigt hat) c_2 in exponentiellem Zusammenhang zur Temperatur steht. Ersteres stellt Herr Zeise auch selbst fest, und gibt als Erklärung an, dass bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Adsorptionsstellen wirksam sein könnten. Eine Begründung dieser Zusatzhypothese fehlt jedoch und kann wohl auch nicht gegeben werden: denn man kann sich nicht vorstellen, wieso die Anzahl der Bindungsstellen an der Kohleoberfläche bei Temperaturänderung um etwa 100° sich verdoppeln lassen soll (noch dazu in umkehrbarer Weise).

Trotz der guten Übereinstimmung der einzelnen Isothermen mit der Langmuirschen Formel ist also aus dem Temperaturverhalten der Konstanten c_1 und c_2 auf eine Ungültigkeit der Theorie für den vorliegenden Fall zu schliessen. Es ist ja auch — wie aus verschiedenen Erörterungen dieses Gegenstands (vgl. z. B. Hückel, loc. cit.) nicht anders zu erwarten — als dass die beiden Voraussetzungen der Theorie (gleichmässige Bindungsstellen, Vernachlässigbarkeit der zwischenmolekularen Kräfte in der adsorbierten Schicht) hier unzutreffend sind. Langmuir selbst hat ihre Gültigkeit für diesen Fall auch keineswegs beansprucht.

Was die Kritik anlangt, die Herr Zeise an meiner Theorie übt, so bringt diese nichts Neues. Es werden einige Isothermen gezeigt, bei denen L. Berenyi[1]) starke Abweichungen von der Theorie gefunden hat und es wird behauptet, dass diese nicht auf Versuchsfehlern beruhen können. Auf die Gründe, die Berenyi für seine gegenteilige Ansicht angeführt hat, und die besonders hinsichtlich der Messungen von Richardson (bei denen eine Gleichgewichtseinstellung gar nicht vorhanden war) sehr gewichtiger Art sind, wird nicht eingegangen.

---

[1]) L. Berenyi, Z. physikal. Chem. **94**, 628. 1926.

Unerwähnt bleibt übrigens die Arbeit von H. H. LOWRY und P. S. OLMSTEAD[1]), welche eine Neuberechnung des gesamten Materials für CO_2 unter Hinzuziehung von neuem Versuchsmaterial bringt und die Theorie bestätigt findet. Ebenso bleiben die Arbeiten von L. BERENYI[2]) und F. GOLDMANN und M. POLANYI[3]) über Adsorption von Dämpfen unberücksichtigt.

In der letzten Arbeit ist auch darauf hingewiesen worden, dass die Voraussetzung weitreichender Adsorptionskräfte für die Theorie nicht wesentlich ist, was bei der allgemeinen Kennzeichnung derselben berücksichtigt werden sollte.

1) H. H. LOWRY und P. S. OLMSTEAD, J. physic. Chem. **31**, 1601. 1927.
2) L. BERENYI, Z. physikal. Chem. **105**, 59. 1923. 3) F. GOLDMANN und M. POLANYI, Z. physikal. Chem. **132**, 321. 1928.

Vorläufige Mitteilung.

Über die Existenz eines Bromoxydes.

Von

Bernard Lewis und H. J. Schumacher.

Eingegangen am 19. 12. 28.

Bei Untersuchungen über die Kinetik der Reaktion zwischen Brom und Ozon erhielten wir Resultate, die das Auftreten eines Zwischenproduktes, möglicherweise eines Bromoxydes, wahrscheinlich machen. Um dies sicher zu stellen, machten wir folgenden Versuch. Wir destillierten eine kleine Menge Brom in flüssiges, konzentriertes Ozon und liessen beides in eine Kugel von etwa 1 Liter Inhalt verdampfen. Nach einigen Minuten setzte sich an den Wänden der Kugel ein dichter, weisser Beschlag ab. Bevor wir weitere Beobachtungen anstellen konnten, wurde die ganze Apparatur durch eine heftige Explosion zerstört. Bei einem weiteren Versuch konnten wir den Beschlag längere Zeit beständig erhalten. Wir glauben in dem weissen Beschlag ein Bromoxyd sehen zu müssen und werden in Kürze hierüber sowie über die Kinetik der Reaktion zwischen Ozon und Brom näheres mitteilen.

Zusatz: Wie wir durch persönliche Mitteilung von Herrn v. DEINES erfahren, hat er gemeinsam mit G.-M. SCHWAB bereits vor längerer Zeit Ozon und Brom zwecks Darstellung von Bromoxyden miteinander gemischt. Infolge von Explosionen sind sie jedoch zu keinem Ergebnis gelangt.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Dezember 1928.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Bd. 7, 1. Teil: Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe, von P. Niggli, o. Prof. an der Technischen Hochschule und Universität Zürich. 317 Seiten mit 131 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Preis geh. M. 30.—, geb. M. 32.50.

Der durch seine zahlreichen wichtigen und grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der Strukturtheorie der Kristalle und als Verfasser des modernsten Lehrbuchs der Mineralogie rühmlichst bekannte Autor behandelt im vorliegenden Band die geometrischen Grundlagen der Strukturanalyse, deren Methoden ausführlich in einem anderen Teil des Handbuchs dargestellt werden. „Mit den geometrischen Gesetzen, die einer Kristallstruktur eigen sind, stehen die phänomenologisch wahrnehmbaren kristallographischen Gesetze im engsten Zusammenhang.“ In konsequenter Durchführung dieser fundamentalen Erkenntnis, und so dem Zwecke des Handbuchs der Experimentalphysik in besonderer Weise entsprechend, wird die Darstellung der geometrischen Kristallographie und die Grundlage der Kristallstrukturbestimmung ganz auf dem Raumgitterbegriff und die Struktur der Kristalle aufgebaut. Wie bereits in seinem Lehrbuch der Mineralogie hat der Verfasser so die grundlegende Bedeutung der Feinbaulehre für Kristallographie und Mineralogie ins hellste Licht gerückt und zu einer weiteren Verknüpfung dieser Wissenschaften mit der modernen Physik und Chemie einen wichtigen Beitrag geliefert.

Ausgehend von den allgemeinen geometrischen Eigenschaften der Kristalle und des Kristallraums als Realisierung des homogenen Diskontinuums gibt der Verfasser zunächst einen Abriss der rechnerischen und graphischen Behandlung kristallographischer Probleme, wie sie bei der praktischen Kristalluntersuchung und Messung auftreten, welche als Vorbereitung jeder systematischen Strukturbestimmung unerlässlich ist. Besonders wertvoll sind hierbei die Formelzusammenstellungen zur Kristallberechnung, welche durch Verwendung der Vektoralgebra sehr übersichtlich werden. Die graphischen Methoden, insbesondere die kristallographischen Projektionsarten, erscheinen dagegen im Hinblick auf ihre grosse praktische Bedeutung auch für die Kristallstrukturbestimmung zu kurz behandelt. In einem weiteren Kapitel über die Spezialisierung der Translationsgruppen ist besonders die Kritik des üblichen Begriffs der Kristallsysteme und die strenge Unterscheidung zwischen der metrischen Spezialisierung eines Kristallraums infolge von Winkelbeziehungen und der Gleichheit von Vektorlängen, welche mehr zufälligen Charakter haben, von den Invarianzverhältnissen der Achsenkreuze, wie sie durch das Symmetrieprinzip gefordert werden, hervorzuheben.

Zur Ableitung der 32 Kristallklassen werden neue Wege eingeschlagen durch Einführung des „Spiegelebenensatzes“ als „ein System sich in einem Punkt schneidender Ebenen, wobei nicht die einzelne Spiegelung Deckoperation ist, sondern die Gesamtheit aller aufeinanderfolgenden Spiegelungen an allen Ebenen des Ebenensatzes“. Es wird also an Stelle der bisherigen kristallographischen Symmetrieelemente: Inversion, Drehung und Spiegelung, bzw. ihre Kombinationen ein neues „Universalsymmetrieelement“ benutzt, das alle Deckoperationen der Punkt-

symmetrie ergibt. So bestechend dies auf den ersten Blick erscheint, so müssen doch schwerwiegende Bedenken dagegen geltend gemacht werden, die gruppentheoretisch und mathematisch aus der Theorie der linearen Transformationen so elegant ableitbaren und dazu anschaulichen Symmetrieoperationen der Drehung und Spiegelung einem formalen Prinzip zuliebe aufzugeben, dass sich zwar für die Ableitung der Sätze über das Zusammenvorkommen und die gegenseitige Bedingtheit der Symmetrieelemente besonders eignet, aber für die praktische Benutzung wegen seiner Kompliziertheit, welche mit dem Begriff der Universalität stets verknüpft ist, nicht brauchbar erscheint.

Bei der tabellarischen Darstellung der verschiedenen Kristallklassenbezeichnungen fällt es auf, dass neben den allgemein anerkannten Benennungen von Schoenflies-Liebisch, Groth-Boldirew zwar noch eine grosse Zahl anderer, zum Teil nicht gerade logischer Nomenklaturen aufgeführt sind, wogegen die gerade vom pädagogischen Standpunkt aus so wertvollen Bezeichnungen der Kristallklassen nach der Herleitung mittels der kristallographischen Urformen von Tschermak-Becke-Rinne fehlen. Der Standpunkt des Verfassers erscheint hierbei etwas einseitig, zumal es sich bei dieser Nomenklatur nicht um neue, überflüssige Bezeichnungen, sondern um ein im Unterricht langjährig bewährtes Prinzip handelt.

Im Kapitel über die speziellen kristallographischen Verhältnisse der Gitterarten schlägt der Verfasser völlig neue und vielversprechende Wege ein durch die weitgehende Benutzung der Theorie der quadratischen Formen und ihrer Reduktion, welche von Seeber, Dirichlet und besonders von Eisenstein rein formal weitgehend entwickelt wurde. Diese engen Beziehungen zwischen Raumgitter und quadratischen Formen drückt der Verfasser in den fundamentalen Sätzen aus: „Die Arithmetik der bestimmten ternären quadratischen Formen ist das Abbild der Raumgitterlehre.“ „Der Reduktion der bestimmten positiven ternären quadratischen Formen entspricht die Darstellung eines Raumgitters durch ein ausgezeichnetes leicht auffindbares primitives Tripel.“ Dadurch ist die grosse Bedeutung dieser Beziehungen für die Strukturuntersuchung ganz besonders hervorgehoben, deren nächstes Ziel ja die experimentelle Festlegung solcher primitiver Tripel von Gittergeraden darstellt. Es ist dem Verfasser hoch anzurechnen, dass er im vorliegenden Buch den Weg von der reinen Theorie zur Praxis erstmalig beschritten und durch die ausführliche klare Darstellung an Hand zahlreicher Tabellen die reduzierten Formen für den unmittelbaren Gebrauch recht nahegerückt hat. Es ist zu wünschen, dass diese für die Vereinfachung der Gitterbestimmung so wichtigen und hoffnungsvollen Untersuchungen recht bald für den unmittelbaren Gebrauch geeignete Ergebnisse und Methoden zeitigen.

Das Kapitel über die spezielle Symmetrie der Kristallräume und die analytisch-geometrische Untersuchung der Raumsysteme schliesst sich im allgemeinen an die Darstellung des Verfassers in seinem Lehrbuch der Kristallographie an. Es wird in wertvoller Weise durch ein Kapitel über die homogenen Gitterkomplexe, den Strukturfaktor und die Auswahlregeln ergänzt, das für den praktischen Gebrauch viele Anregungen gibt. Besonders zu begrüssen ist in diesem Zusammenhang die Aufstellung der Strukturfaktoren der einzelnen homogenen Gitterkomplexe, welche zu bestimmten, für das Raumsystem charakteristischen „Auswahlregeln“ führen, die von E. Brandenberger auf Veranlassung des Verfassers ausführlich zusammengestellt wurden. Durch Berücksichtigung der neuen Arbeiten von P. P. Ewald,

H. Ott u. a. der rechnerischen Auswertung der Auslöschungen gewinnt dieses Kapitel ganz besonderen Wert.

Durch Verknüpfung der Probleme der Raumteilung und der gruppentheoretischen Analyse der Kristallräume, charakterisiert durch die Namen E. v. Fedorow und A. Schoenflies, gelangt der Verfasser zu einer neuartigen „topologischen Strukturanalyse“, welche unter geschickter Benutzung der grundlegenden Weissenbergschen Arbeiten über die Partikelgruppen der Raumsysteme gestattet, „jedes System gleichwertiger Punkte in seine geometrischen Baueinheiten aufzulösen und jedes Raumsystem hinsichtlich der Verbandsverhältnisse seiner gleichwertigen Punkte in wohl charakterisierte Einzelräume zu unterteilen.“ Dabei spielen die netzartigen und räumlichen homogenen „Kugelpackungen“ eine wichtige Rolle, da sie besonders bei den chemischen Elementen häufig in der Kristallstruktur verkörpert sind.

Im Schlusskapitel zeigt der Verfasser in kurzer, aber treffender Darstellung, wie der Strukturforscher zur Vorbereitung und zur Ergänzung der rein röntgenologischen Strukturanalyse auch die phänomenologisch-morphologischen und physikalischen Gesetzmässigkeiten der Kristalle benutzen kann, denn „In keinem Gebiet der beschreibenden Naturwissenschaften lässt sich die Gesamtheit der natürlichen Mannigfaltigkeit so streng mathematisch fassen, wie im Gebiet der Kristallehre.“

Das Niggusche Buch stellt so durch die meisterhafte Darstellung und die vielen neuen Gesichtspunkte, die sich für die weiteren strukturgeometrischen Forschungen als wichtig erweisen können, eine wertvolle und grundlegende Bereicherung der Strukturtheorie dar.

Es vermag dadurch auch dem Eingeweihten viele Anregungen zu bieten, für den Anfänger ist es keine leichte Aufgabe, und er wird viel Mühe und Fleiss aufwenden müssen, um sich zurechtzufinden, wozu die jedem Kapitel reichlich beigegebenen Literaturhinweise gute Dienste leisten werden. Das Nigglische Buch eignet sich sonach nicht zur ersten Einführung in die Strukturtheorie, wohl aber ist es allen denen auf das dringlichste zu empfehlen, die es mit dieser Wissenschaft ernst meinen und sich durch das Studium einschlägiger Lehrbücher, wie z. B. das Lehrbuch der Mineralogie und das immer noch grundlegende Werk: „Geometrische Kristallographie des Diskontinuums“ des gleichen Autors das nötige Verständnis und Rüstzeug erworben haben. Ihnen wird es ausgezeichnete Dienste leisten und für die erfolgreiche Ausführung röntgenographischer Strukturbestimmungen eine ausreichende Grundlage geben. *E. Schiebold.*

Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, von C. N. Hinshelwood. Übersetzt und erweitert von Erich Pietsch und Gertrud Wilcke. 240 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Preis geh. M. 15.—, geb. M. 16.—.

Der Reaktionskinetik gasförmiger Systeme ist durch die Ergebnisse der neueren Atomphysik eine kräftige, fast stürmische Entwicklung aufgezwungen worden und so wendet sich diesem Gebiet innerhalb der physikalischen Chemie heute wesentliches Interesse zu. Das Buch von Hinshelwood, das in leichtfasslicher Sprache die Grundlagen der kinetischen Theorien, die wichtigsten mathematischen Behelfe und die empirischen Ergebnisse darstellt, hat deshalb eine Lücke ausgefüllt und es ist sehr dankenswert, dass die Übersetzer es auch einem weiteren deutschen

Leserkreis zugänglich gemacht haben. Darüber hinaus enthält die deutsche Ausgabe als sehr angenehme Ergänzung ein Literaturregister für die wichtigsten gasförmigen reaktionskinetisch untersuchten Systeme und einige vereinzelte Erweiterungen. Im ganzen entspricht aber die Darstellung dem Stand der englischen Ausgabe von 1926, so dass unter anderem die neueren Untersuchungen über die Fragen der Dissoziation im Elementarakt, der Spezifität in der Energieübertragung und des Dreierstosses nicht berücksichtigt sind — das bleibt der nächsten Auflage vorbehalten. Inzwischen ist die vorliegende Übersetzung als erfreuliches, fast unentbehrliches Rüstzeug für jeden zu betrachten, der sich mit Problemen der physikalischen Chemie befasst. *G. Kornfeld.*

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Bd. 19. VIII + 430 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Preis brosch. M. 39.—, geb. M. 41.—.

Von den 430 Seiten behandeln drei Viertel die Dispersion und Absorption, verfasst von Georg Jaffé, den Rest füllt Richard Gans mit einem kleinen Artikel über „Medien mit veränderlichem Brechungsindex" und einem grösseren über „Lichtzerstreuung".

Jaffés Dispersion umfasst 6 Kapitel mit 250 Seiten, die Absorption 3 Kapitel mit 90 Seiten. Dieser grosse Umfang zeigt schon die Vollständigkeit und Ausführlichkeit, mit der diese wichtigen Abschnitte der Optik behandelt sind. In der Tat wird auch der Spezialist kaum eine wichtigere Untersuchung aus den behandelten Gebieten vermissen. Obwohl sich der Verfasser meistens und speziell in der Dispersion selber wesentlich mit theoretischen Fragen beschäftigt hat, hat er dem Charakter des Werkes als eines Handbuches der Experimentalphysik gewissenhaft Rechnung getragen und das Hauptgewicht seiner Darstellung auf die Experimente, ihre Methoden und Ergebnisse gelegt, und die Theorie zwar nicht beiseite gelassen, aber nur die zum Verständnis der benutzten und experimentell geprüften Formeln notwendigsten Ableitungen gegeben. Es ist ihm entschieden gelungen, gerade so viel zu bringen, wie der Experimentator braucht und wissen muss, und dabei auch der geschichtlichen Entwicklung Rechnung zu tragen. Die Dispersion und Absorption des Lichts gehört ja zu den Teilen der Optik, die schon in der klassischen Physik eine wichtige Rolle gespielt haben und die zugleich für die moderne Physik der Atom- und Molekularvorgänge und der Quanten von grosser Bedeutung sind. Hier greifen Theorie und Experiment in schönster Weise ineinander, ergänzen und befruchten sich gegenseitig, so dass der Experimentator nicht ohne Theorie, der Theoretiker nicht ohne gründliche Kenntnis der Experimente Nützliches leisten kann. Beide werden Herrn Jaffé grossen Dank für die erfolgreiche Arbeit wissen, die er hier geleistet hat. Die vielen neu erscheinenden physikalischen Hand- und Lehrbücher sind ja für die Mitarbeiter eine gewaltige Last, und da die meisten Kapitel der Physik, speziell die der Optik, drei- oder gar viermal behandelt werden, ist beinahe jeder deutsche Physiker mit einem oder mehreren grossen Artikeln belastet, die gleichzeitig von etlichen anderen für andere Hand- und Lehrbücher bearbeitet werden. Dass darunter die deutschen Forschungsarbeiten und die Autoren selber arg leiden oder wenigstens gelitten haben, ist kein Zweifel. Um so dankbarer müssen die Fachgenossen und die jüngere Generation für die

grossen Erleichterungen sein, die die systematische und klare Darstellung und Zusammenfassung der verstreuten Arbeiten für die weitere Forschung gewährt. So hat Herr JAFFÉ zum erstenmal auch die Quantentheorie der Dispersion und ihre experimentelle Prüfung in einem Handbuch bearbeitet und hat diesem aktuellen Gebiet die besondere Aufmerksamkeit gewidmet, die ihm gebührt. Auch hier wird jeder die zur Weiterforschung notwendigen Dinge, theoretische Ableitung, experimentelle Hilfsmittel, kritische Würdigung der Ergebnisse und reichhaltige Literatur finden. Besonders wertvoll sind die vielen klaren Figuren und die vollständigen Tabellen, die diesen ganzen Artikel auszeichnen. Sachlich ist zu bemerken, dass die „Absorption in den Linien" nur ganz kurz besprochen werden konnte, da sie in Bd. 21 dieses Handbuches bereits ausführlich dargestellt ist.

In dem ersten der oben genannten Artikel von R. GANS findet man eine klare knappe Behandlung der auch für die Astronomie und Astrophysik wichtigen Erscheinungen der Strahlenbrechung in inhomogenen Medien. Hier sowohl wie in dem folgenden Abschnitt über Lichtzerstreuung hat ja der Verfasser selber grundlegende Untersuchungen angestellt und ist deshalb besonders befugt, eine zusammenfassende Darstellung zu geben. So ist auch dieser Abschnitt vortrefflich gelungen, alles Wissenswerte in theoretischer und experimenteller Beziehung findet sich in klarer systematischer Weise behandelt und plastisch dargestellt, angefangen vom Tyndallphänomen und der RAYLEIGHschen Theorie bis zu den neuen Untersuchungen über die Depolarisation des Streulichts, die so wichtige Schlüsse über die Anisotropie der zerstreuenden Moleküle erlauben. Schliesslich werden auch die diesbezüglichen kosmischen Erscheinungen besprochen.

Dieser 19. Band des Handbuchs der Experimentalphysik stellt jedenfalls ein vortrefflich gelungenes, in sich abgeschlossenes Werk dar, das entschieden auch zur einzelnen Anschaffung zu empfehlen ist. *R. Ladenburg.*

Mikrophotographie, von AUGUST KÖHLER, aus ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abteilung II: Physikalische Methoden, Teil 2, Heft 6, Lieferung 245. Urban & Schwarzenberg, Berlin—Wien. Preis M. 15.—.

Der Inhalt dieses dritten Heftes von KÖHLER in dem ABDERHALDENschen Handbuch (Lieferung 95: Das Mikroskop und seine Anwendung, und Lieferung 191: Die Anwendung des Polarisationsmikroskops für biologische Untersuchungen, wurden schon an dieser Stelle besprochen) soll hier aus später zu erwähnenden Gründen ausführlich wiedergegeben werden.

Die Mikrophotographie mit sichtbarem Licht, S. 1691. Beschreibung eines einfachen mikroskopischen Apparates mit Glühlampenbeleuchtung, S. 1691. — Die Beleuchtung des Objekts mit Kollektor und Kondensor, S. 1696. — Die Abbildung des Objekts auf der Einstellscheibe, S. 1707. — Die Vergrösserung des Bildes auf der Mattscheibe, S. 1712. — Die Aufnahme des Negativs, S. 1721. — Die Herstellung des Positivs, S. 1743. — Das Verhalten der Platten bei Veränderung der Belichtung, S. 1748. — Das Verhalten der Platten gegen Licht verschiedener Wellenlänge, S. 1755. — Die photographischen Lichtfilter, S. 1759. — Die Krümmung des Sehfeldes und ihre Korrektion, S. 1779. — Die Verwendung des einfachen Mikroskops zur Mikrophotographie, S. 1782. — Beleuchtungseinrichtung für Übersichtsbilder, S. 1793. — Mikrophotographische Apparate mit grossem Balgenauszug, S. 1800. — Grosser Beleuchtungsapparat für das einfache und zusammengesetzte Mikroskop,

S. 1815. — Aufnahme grösserer Präparate ohne Mikroskop, S. 1835. — Aufnahmen mit polarisiertem Licht, S. 1838. — Aufnahmen bei Dunkelfeldbeleuchtung, S. 1844. — Aufnahmen mit auffallendem Licht, S. 1845. — Aufnahmen von Spektren mit dem mikrophotographischen Apparat, S. 1862. — Aufnahmen in natürlichen Farben, S. 1865. — Ein Verfahren zum Vorausbestimmen der Belichtungszeit, S. 1874. — Einige Einrichtungen für Momentaufnahmen, S. 1883.

Die Mikrophotographie mit ultraviolettem Licht, S. 1900. Einleitung (Theorie der mikroskopischen Bildentstehung nach Abbe), S. 1900. — Steigerung der Leistung durch hochbrechende Einschluss- und Immersionsmittel, S. 1916. — Steigerung der Leistung des Mikroskops durch Licht von kurzer Wellenlänge, S. 1929.

Stereoskopische Aufnahmen, S. 1949.

Anhang (Rezepte), S. 1977.

Die drei Köhlerschen Hefte stellen zusammen ein Lehrbuch der Mikroskope dar, wie es in der Literatur noch nicht existiert. Man kann es gewissermassen eine Meisterschule nennen. Wie in den beiden ersten Heften wird auch in der „Mikrophotographie" in pädagogisch glänzender Weise vom einfachsten zum komplizierten fortgeschritten. Jede Nebenoperation, die anderen Mikroskopikern so geläufig ist, dass sie es für unnötig halten, sie besonders zu erwähnen, wird von Köhler beschrieben. Jede Entscheidung über die Methoden zur besten Erreichung eines bestimmten Ziels wir dstreng begründet. Z. B. kann man mit Objektiven verschiedener Brennweite bei passendem Cameraauszug dieselbe Vergrösserung erhalten. Es werden die Gründe angegeben, wann eine kurze und wann eine lange Brennweite vorteilhaft sind. (Hier vermisste Ref. einige photographische Reproduktionen, an denen die Überlegenheit eines bestimmten Objektivs demonstriert wurde. Das Buch enthält leider keine einzige Mikrophotographie; und das wäre so erwünscht, damit der angehende Mikrophotograph einmal wirklich vollkommene Bilder kennen lernt, um den Unterschied gegen die viel leichter herzustellenden und daher häufiger anzutreffenden mittelmässigen zu sehen.) Ausserordentlich wichtig ist der grosse Abschnitt über die Mikrophotographie im ultravioletten Licht, einer von Köhler vollkommen neu geschaffenen Methode. Auch der Schlussteil über Stereo-Mikrophotographie wird den meisten viel neues an Kunstgriffen bringen. Hier sei die hübsche Methode zur sicheren Bezeichnung der Rechts- und Linksaufnahme erwähnt; eine scheinbar so unwesentliche Kleinigkeit, die aber manchmal grobe Irrtümer verhindern kann.

Einen ganz reinen Genuss hat der Leser auch bei diesem Heft von Köhler an den zahlreichen eingehend besprochenen Gebieten, die eigentlich nicht direkt mikrophotographisch sind. So ist der photographische Teil, S. 1721 bis 1779 eine so einfache und elegante Darstellung der wissenschaftlichen Photographie, wie Ref. sie noch nirgends gefunden hat. Der Benutzer (ein einfacher „Leser" genügt nicht für dieses Buch!) entdeckt gewissermassen alle Eigentümlichkeiten der photographischen Materialien mit einfachsten Mitteln selbst. Hierzu gehören auch die beiden kleineren Kapitel über Farbenphotographie (S. 1865) und Momentverschlüsse (S. 1883). Ähnliche schöne Kapitel behandeln die Lichtquellen (die graphischen Darstellungen der Beziehung zwischen Betriebsspannung einer Glühlampe zu Lebensdauer und Lichtstärke gehören in jedes optische Laboratorium) (S. 1693 und S. 1815), und die Theorie des Projektionsapparats (S. 1796). Meisterhaft ist die Darstellung der Abbeschen Theorie der Entstehung des mikroskopischen Bildes (S. 1900).

Alles in allem, ein wirklich klassisches Buch! Aber — es ist an einer falschen Stelle erschienen! Diese KÖHLERschen Hefte sind erschreckende Beispiele für die Unzweckmässigkeit der modernen Über-Handbücher. Die KÖHLERschen Bücher gehören in den Besitz jedes Mikroskopikers, nicht nur des Biologen. Und wenn er den Inhalt voll ausschöpfen wollte, müsste er jede Aufgabe, die der Autor stellt, selbst nacharbeiten, was vielleicht ein Jahr dauern würde. Nun sind die drei mikroskopischen Lieferungen merkwürdigerweise auf drei verschiedene Bände des Handbuchs von ABDERHALDEN verteilt. Diese drei Bände müssten also stets neben jedem Mikroskop liegen!

Ob die Hefte einzeln käuflich sind, wird auf dem Umschlag nicht gesagt. Aber selbst wenn es möglich ist, hat der Benutzer keine rechte Freude daran, denn es fehlt Inhalt und Stichwortregister. (Deshalb wurde wenigstens der Inhalt im Beginn zusammengestellt.) Beides erhält man erst mit dem letzten Heft des Bandes, der die heterogensten Gebiete ungeordnet nebeneinander enthält (warum gehören „Meeresströmungen" und „Erdbebenforschung" zu den biologischen Arbeitsmethoden?).

Die KÖHLERschen, für die Allgemeinheit so wichtigen Hefte sind demnach „unter dem Ausschluss der Öffentlichkeit" erschienen. Denn nur wenig Chemiker, und nicht alle chemischen Laboratorien können sich die drei Bände für etwa 150 M. anschaffen. Ref. möchte dem Herrn Herausgeber und dem Verlag vorschlagen, die drei Hefte gemeinsam mit Inhalt, Register und möglichst mit vielen Mikrophotographien als Sonderband herauszugeben. Es besteht die Möglichkeit, dass die drei Hefte bald ins Englische übersetzt werden, und es wäre doch bedauerlich, wenn dieses deutsch geschriebene schöne Lehrbuch der Mikroskopie von KÖHLER uns am bequemsten in englischer Sprache zugänglich wäre. *Fritz Weigert.*

Kunstseide von Dr. O. FAUST. 2. und 3. erweiterte Aufl. VIII + 167 Seiten. Theodor Steinkopff, Dresden 1928. Preis geh. M. 7.50, geb. M. 9.—.

Nun liegt von dem vor wenigen Monaten in 1. Aufl. hier besprochenen Buch bereits die 2. und 3. Aufl. vor, ein Zeichen, dass gerade nach solch einer Darstellung offenbar Bedarf besteht. Auch die erweiterte Auflage ist keine irgendwie erschöpfende Darstellung des Gebiets, sondern ein Überblick über Chemie und Technik der Kunstseiden. Wenn sich das Heft somit weniger an die Kunstseidefachleute wendet, so bringt es doch die neueste Literatur bis Anfang 1928 und damit auch dem Fachmann ein literarisches Hilfsmittel. Man hat bei dieser Auflage noch besser den Eindruck, dass die Darstellung unter dem Einfluss persönlicher Erfahrungen geschrieben ist. Durch die feinstrukturellen Untersuchungen von HERZOG, KATZ, MARK, HESS u. a. ist das Gebiet der Cellulose zu einem ausserordentlich wichtigen theoretischen Element der Lehre des Aufbaues von Kolloiden geworden und somit von Interesse für viele weitere Kreise. Diese werden einen klaren Überblick über die technische Gestaltung als sehr brauchbar empfinden, da das Gebiet in seiner technischen Vielgestaltigkeit für den aussenstehenden Chemiker recht schwer zu überblicken ist. Daneben wird der Kolloidchemiker sehr viel Wichtiges auch für andere Kolloidgebiete und für die allgemeine Kolloidchemie finden, z. B. in dem neuen Kapitel über Quellung. Diesmal sind auch die interessanten Photogramme von OST wiedergegeben, sowie Angaben über den Einfluss der Streckung auf physikalische und färberische Eigenschaften des Fadens. *A. Kuhn.*

Surface Equilibria of Biological and Organic Colloids by P. LECOMTE DU NOÜY D. Sc. Book Department The Chemical Catalog Comp. Inc. New York 1926.

Dieses Werk gibt eine Zusammenstellung der vom Verf. ausgeführten vielfältigen Messungen der Grenzflächenspannung einer Anzahl von Organo- und Biokolloiden unter den verschiedensten äusseren Bedingungen.

Die Untersuchungen werden nach einem Verfahren durchgeführt, das ähnlich demjenigen der sogenannten Adhäsionsringe ist, mit Hilfe eines geeigneten Tensimeters. Indessen ist, wie LENARD gezeigt hat, diese Methode theoretisch nicht völlig einwandfrei.

Ausserordentlich lehrreich ist die Beschreibung des gesamten Verfahrens, die bis in die kleinsten Einzelheiten hinein gegeben wird.

Insbesondere werden Messungen der Oberflächenspannung an Blutserum, Natriumoleat, Eieralbumin und Immunseren ausgeführt, unter Berücksichtigung der Temperatur, der Einwirkung verschiedener Gase, der Konzentration an Kolloid und bei Anwesenheit bestimmter Salzlösungen.

Auf Grund seiner Messungen gelingt es dem Verf., bei Natriumoleat und Eieralbumin Aussagen über Molekulargewicht und Grösse zu machen. Diese Werte zeigen mit Ergebnissen, die auf ganz andere Weise erhalten worden sind, eine gute Übereinstimmung. Das ist besonders bemerkenswert, wenn man berücksichtigt, dass die Fehlerquellen bei der Methode des Autors sehr erheblich sind.

Zwischen Normal- und Immunseren ergeben sich ebenfalls deutliche Unterschiede, ohne dass hierfür eine hinreichende Erklärung gegeben werden kann.

Ohne Zweifel stellt das vorliegende Werk einen wertvollen und äusserst anregenden Beitrag zum Problem der Oberflächenspannung hochmolekularer organischer Körper dar. Es erscheint indessen zweifelhaft, ob eine Reihe von theoretischen Vorstellungen, die der Verfasser entwickelt, sich werden behaupten können. Z. B. die mathematische Formulierung des Verlaufs der dynamischen Oberflächenspannung oder die Anschauungen über die Entstehung und Wirksamkeit monomolekularer Oberflächenschichten. Wenn man auch gegenüber manchen Behauptungen, die in dem Werk gemacht worden sind, unbedingt eine abwartende Stellung einnehmen muss, hat, wie schon erwähnt, das Problem der Oberflächenspannung in vieler Hinsicht durch die Arbeiten NOÜYS zweifellos eine bemerkenswerte Förderung erfahren. *W. Beck.*

Handbuch der Kolloidwissenschaften in Einzeldarstellungen. Bd. II: Kolloidchemie der Stärke von Prof. Dr. M. SAMEC. XIX + 509 Seiten. Th. Steinkopff, Dresden 1927. Preis brosch. M. 30.—, geb. M. 32.—.

Der Plan dieses Handbuches, die „wertbeständigen" experimentellen Resultate gegenüber den Theorien in den Vordergrund zu bringen, wird hier völlig erreicht. Referent konnte gelegentlich von Arbeiten auf diesem Gebiete feststellen, dass mit der Darstellung aus der Feder SAMECS tatsächlich nicht nur der schnelle Zugang zur Literatur der Stärke gegeben, sondern auch der wesentliche Teil der Literatur so dargestellt ist, dass man in vielen Fällen ohne die Originalliteratur auskommt. SAMEC selbst hat sich in zahlreichen Arbeiten experimentell mit Erfolg um die Aufklärung der Kolloidnatur der Stärke bemüht; diesem Umstand verdankt es das Buch, dass es nicht lediglich Literatursammlung ist, sondern eine bei der Schwierig-

keit des Stoffes sehr übersichtliche und vor allem kritische Darstellung. Die Aufnahme einiger organisch-chemischer Untersuchungen wird der Kolloidchemiker als angenehme Ergänzung empfinden, zumal der Verfasser sich hier in richtig gezogenen Grenzen gehalten hat.

Trotz der Fülle der experimentell geleisteten Arbeit kann man in der Kolloidchemie der Stärke einen einheitlichen Gesichtspunkt immer noch nicht recht gewinnen, was an der aussergewöhnlich komplizierten Materie liegt; z. B. ist allein schon die Viscosität der Stärkelösungen immer noch umstritten, es erscheint allerdings in dieser zusammenfassenden Darstellung so, dass die SAMECsche Auffassung umfassender und den tatsächlichen Verhältnissen näherkommender, als die Auffassung von BUNGENBERG DE JONG ist, denn die chemischen Einwirkungen sind hier keinesfalls zu vernachlässigen.

Die häufig beschriebenen Dehydratationsvorgänge an Stärkegelen liessen sich in Analogie zu der fast bei allen Gelen bekannten Synärese setzen, woraus sich die Einordnung der Stärkegele in die allgemeine Kolloidchemie der Gele ergäbe; merkwürdigerweise wird die Synärese als allgemeine Erscheinung der Stärkegele, wie sie A. MEYER beschrieben hat, in dieser Form gar nicht erwähnt, obgleich sie gerade als spontaner Vorgang über die Konstitution der Stärkegele Aufschluss gibt.

Man bedauert beim Lesen dieses Buches, dass nicht auch die Technologie der Stärke in der gleichen ausführlichen, und doch auf das Wesentliche beschränkten Darstellung mit gebracht werden konnte, obschon auch viele und überraschende technische Einzelheiten herangezogen wurden. *A. Kuhn.*

Philosophie der Mathematik und Naturwissenschaft, von H. WEYL. R. Oldenbourg, München 1927. Preis geh. M. 7.50.

Zur Zeit der Abfassung dieses Buches stand der Verfasser philosophisch der Phänomenologie, also HUSSERL und seiner Schule nahe und deshalb auch in der Grundlagenfrage der Mathematik mehr auf seiten BROUWERS. Bekanntlich schwenkte er aber in letzter Zeit ins Lager HILBERTS, und damit folgerichtig auch zu den Gegnern der philosophischen Phänomenologie über (vgl. die Zusätze WEYLS zu D. HILBERT, Die Grundlagen der Mathematik)[1]). Dieses Umschwenken, das sich wohl zur Zeit der Abfassung des Buches schon innerlich vorbereitete, ist dem Buch ganz ausserordentlich zustatten gekommen. Dadurch ist es WEYL gelungen, in Teil I: „Philosophie der Mathematik" völlig überparteilich die Ansichten HILBERTS sowohl wie die BROUWERS zur Grundlagenfrage zu skizzieren. Die vorhergehende Behandlung von Fragen der Logik und Axiomatik ermöglicht es auch dem Nichtmathematiker, sich zum mindesten bis zum Verständnis der Problemstellung in dem Grundlagenstreit durchzuarbeiten. Da dieser Grundlagenstreit zur Zeit wohl die wichtigste Angelegenheit für die Mathematik und Philosophie überhaupt ist (seine Entscheidung zugunsten HILBERTS wäre eine folgenschwere, fast irreparable Niederlage der phänomenologischen Schule, seine Entscheidung zu BROUWERS Gunsten dagegen würde wichtigste Teile der jetzt klassischen Mathematik als sinnleere Spiegelfechtereien enthüllen), so wäre das WEYLsche Buch schon durch die fassliche und exakte Darstellung dieser Paragraphen eine wichtige Sache. Darüber

---

[1]) Hamburger math. Einzelschriften, Heft 5.

hinaus jedoch enthält der erste Teil noch wertvolle Untersuchungen über geometrische Fragen.

Der II. Teil: „Philosophie der Naturwissenschaft" behandelt zunächst die Struktur von Raum und Zeit, das Verhältnis von Subjekt und Objekt, und geht dann auf das Raumproblem und metrische Fragen ein. Diese ganzen Erörterungen sind in geistvollster Weise durch vergleichend historische Beobachtungen und Ansichten älterer und neuerer Philosophen belebt. Darauf folgen äusserst anregend geschriebene methodologische Betrachtungen über Messen, Begriffs- und Theorienbildung. Als Schluss kommt ein Versuch, die modernen Anschauungen über Materie und Kausalität zu einem geschlossenen Weltbild zu verschmelzen, wobei jedoch die einende Rolle des Ichs nicht übergangen wird. Im ganzen genommen stellt das Buch — mögen auch Einwände gegen manche Einzelheiten, wie z. B. die von v. Mises gegen die wahrscheinlichkeitstheoretischen Betrachtungen erhobenen, gerechtfertigt sein — den gelungenen Versuch eines überragenden Mathematikers und Naturwissenschaftlers dar, die philosophischen Grundzüge der heutigen exakten Wissenschaft klar aufzuzeigen. Die Mehrzahl der philosophisch Interessierten dürften ihm dafür Dank wissen. *E. Tornier.*

Potentiometric Titrations a theoretical and practical Treatise by Dr. I. M. Kolthoff, Conservator of the Pharmaceutical Laboratory of the State University of Utrecht, Holland and N. Howell Furman, Ph. D., Assistant Prof. of Chemistry, Princeton, N. J. XII + 345 Seiten. John Wiley and Sons, New York 1926.

Für die englisch sprechenden Leser steht in diesem Buche ein dem voraufgehend besprochenen gleichwertiges zur Verfügung. Es enthält ebenfalls eine sehr sorgfältige und systematisch gut gegliederte Bearbeitung des Gebiets. Wenn man ein unterschiedliches Merkmal hervorheben soll, so wäre es wohl das, dass die Behandlung von Kolthoff und Furman vielleicht etwas mehr unter dem Gesichtswinkel des Analytikers erfolgt ist, ohne dass damit aber ein Mangel mit Bezug auf die theoretische Seite der Darstellung festgestellt werden soll. In dieser Beziehung enthält das Buch sogar eine recht vollständige Betrachtung über den Titrationsfehler, die unter Mitwirkung von Dr. A. L. Th. Moesveld, Utrecht, zustande gekommen ist. Als besonderes Merkmal ist noch hervorzuheben, dass die amerikanische Literatur, wie nicht anders zu erwarten, eine sehr eingehende Berücksichtigung gefunden hat. Das Buch enthält neben anderem Tabellenwerk auch eine sehr vollständige Literaturzusammenstellung. Dabei ist den Verfassern zugunsten des Referenten ein kleines Versehen unterlaufen, das hiermit richtiggestellt werden möge. Die auf S. 192 erwähnte Arbeit über die Darstellung von reinem Natriumsulfid, die dem Referenten zugeschrieben wird, ist das Werk eines Namensvetters, der den Vornamen Heinrich trägt. *W. Böttger.*

Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse von Dr. Fr. Fichter, ord. Prof. an der Universität Basel. 4. ergänzte Auflage. XII + 126 Seiten mit 4 Textabbildungen. Ferdinand Enke, Stuttgart 1928. Preis geh. M. 5.20, geb. M. 6.70.

Nachdem die früheren Auflagen dieses Buches in dieser Zeitschrift regelmässig besprochen worden sind (die zweite in Bd. **97**, 123. 1904, die dritte sogar — offenbar

versehentlich — zweimal, nämlich in Bd. **102**, 110 und **105**, 334), kann der Referent sich darauf beschränken, das Erscheinen der 4. Aufl. an dieser Stelle anzuzeigen. In die neue Auflage ist neben der alten auch die neue Bezeichnungsweise der verschiedenen Wertigkeitsstufen (nach STOCK) aufgenommen worden. Ferner sind zu den bisherigen zwei neue genetische Tafeln hinzugekommen. Für die Verbreitung des Buches dürfte der ziemlich hohe Preis ein erhebliches Hindernis sein.

W. Böttger.

Die Massanalyse von J. M. KOLTHOFF, o. Prof. für analytische Chemie an der Universität von Minnesota in Mineapolis U.S.A., unter Mitwirkung von Dr.-Ing. H. MENZEL, Privatdozent, Dresden. Zweiter Teil: Die Praxis der Massanalyse mit 18 Abbildungen, IX + 512 Seiten. Julius Springer, Berlin 1928. Preis M. 20.40, geb. M. 21,60.

Es ist eine recht beachtliche Leistung, dass der Verfasser so bald nach dem Erscheinen der „Theoretischen Grundlagen der Massanalyse“ die „Praxis der Massanalyse“ folgen lässt. Der Verfasser hat sich bei der Abfassung dieses Buches auf die Methoden beschränkt, die wirklich praktische Bedeutung und sich als einwandfrei und zuverlässig erwiesen haben. Wie gross die mit der Herausgabe dieses Bandes verbundene Arbeit gewesen ist, wird man daraus ersehen, dass der Verfasser die Mehrzahl der behandelten Methoden eigenhändig nachgeprüft hat. Sein Urteil ist auf die so gewonnenen Erfahrungen gestützt. Auf die in der angewandten Chemie gebräuchlichen Methoden ist der Verfasser in der Regel nicht ausführlicher eingegangen und hat sich dann darauf beschränkt, hervorzuheben, welche von den bei einem Titrierverfahren in Frage kommenden Begleitstoffe hinderlich sind oder nicht. Vollständigkeit ist somit nicht angestrebt worden; in dieser Hinsicht verweist der Verfasser auf das bekannte Buch von BECKURTS.

Die Behandlung gliedert sich in folgende Teile: Allgemeiner Teil. 1. Die Massgeräte für die Massanalyse; ihre Eichung und Prüfung. 2. Die praktischen Grundlagen der Massanalyse. Spezieller Teil. I. Die Neutralisationsanalyse. 3. Die Alkalimetrie und Acidimetrie. 4. Die Neutralisationsreaktionen. 5. Die Verdrängungsreaktionen. 6. Die hydrolytischen Fällungs- bzw. Komplexbildungsreaktionen. 7. Spezielle Methoden der Alkali- und Acidimetrie. II. Die Fällungs- und Komplexbildungsanalyse. 8. Titrationen mit Silbernitrat (Argentometrie), Titrationen des Silbers und andere Fällungsmethoden. 9. Die Bildung wenig dissoziierter oder komplexer Verbindungen. Mercurimetrie. III. Oxydations- und Reduktionsreaktionen. 10. Allgemeines über Indicatoren bei Oxydations- und Reduktionsvorgängen. Kaliumpermanganat als Massflüssigkeit (Oxydimetrie), ihre Eigenschaften und Einstellung. 11. Die Permanganometrie (Oxydimetrie). 12. Jodometrie. Die Eigenschaften der Massflüssigkeiten, ihre Einstellung. 13. Die praktischen Methoden der Jodometrie. 14. Titrationen mit Kaliumjodat. 15. Titrationen mit Kaliumbromat. 16. Titrationen mit Kaliumbichromat. 17. Andere Massflüssigkeiten. Titanometrie. Anhang.

Der Referent hat sich bei verschiedenen Gelegenheiten des Buches bedient und dabei feststellen können, dass man über die verschiedensten auftauchenden Fragen weitgehende und wohlbegründete Aufschlüsse bekommt. Allerdings kann die Bemerkung nicht unterdrückt werden, dass manche Angaben reichlich kurz gefasst sind, so dass missverständliche Auffassungen vorkommen können, zumal

wenn ein weniger Bewanderter es unterlässt, sich in der Originalliteratur weitere Belehrung zu holen. In anderen Dingen kann man auch anderer Meinung sein. Das gilt z. B. bezüglich der Angabe in der Fussnote 3 auf S. 156 über die Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniumsalzen durch Kochen mit Lauge und Zurücktitrieren. Nach eigenen Erfahrungen kann ich dem nur mit der Beschränkung zustimmen, dass man dabei nicht allzu grosse Genauigkeit erreicht. Andererseits hätte die Anwendbarkeit des Reduktors, der sich nicht nur in Amerika grosser Beliebtheit erfreut, und der, besonders wenn er (nach Treadwell) mit Cadmium beschickt ist, ein ganz ausgezeichnetes Hilfsmittel in der Permanganometrie ist, stärker betont werden können.

Als besonderer Vorzug des Kolthoffschen Buches ist noch der zu nennen, dass die neueste Literatur, namentlich soweit neue Methoden in Frage kommen, wie beispielsweise die besonders von japanischen Chemikern für Reduktionen erprobten flüssigen Amalgame von *Zn*, *Cd*, *Pb* und *Bi*, eingehend berücksichtigt worden ist.

Auch der 2. Band ist von Herrn Privatdozent Dr. Menzel, Dresden, in sachlicher und sprachlicher Beziehung überarbeitet worden.

Der Referent kann sich der über den 1. Band gefällten günstigen Beurteilung (**129**, 475) durchaus anschliessen. *W. Böttger.*

Die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen, von W. H. und W. L. Bragg. Grundlegende Untersuchungen in den Jahren 1913 und 1914. Mit einem Geleitwort von E. Schiebold, a. o. Prof. an der Universität Leipzig. XXVI + 148 Seiten mit 67 Abbildungen im Text und auf 2 Tafeln. L. Voss, Leipzig 1928. Preis kart. M. 9.—.

Das Buch stellt eine Neuherausgabe der grundlegenden Arbeiten von W. H. und W. L. Bragg auf dem Gebiete der Röntgenforschung in der Übersetzung von J. Koppel (Berlin) dar. Noch heute sind diese Originalarbeiten für alle, die sich näher mit der Röntgenologie befassen wollen, von grundlegender Bedeutung. Trotz der raschen wissenschaftlichen Fortschritte auf diesem Gebiet wird der Wert dieser Arbeiten infolge der Originalität der Methoden dieser Forscher und der Fülle wertvoller wissenschaftlicher Ergebnisse, sowie durch die meisterhaft klare Darstellung des Stoffes in keiner Weise geschmälert werden. Die englischen Originalarbeiten sind in historischer Reihenfolge ohne nennenswerte Änderungen textlicher und sachlicher Art aufgenommen, um den Wert der Originalität nicht zu zerstören.

In dem Geleitwort von E. Schiebold werden die einzelnen Arbeiten kurz besprochen, und die wichtigsten durch den Fortschritt der Erkenntnis und der Untersuchungsmethoden seit dem Erscheinen der Originalarbeiten und ihrer Übersetzung bedingten sachlichen Ergänzungen und eventuellen Richtigstellungen erörtert. Zum Schluss gibt der Verfasser noch eine kurze Darstellung der neueren Methoden der Röntgenforschung und einen Ausblick auf die überaus mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten der Röntgenstrahlen. Ein ausführliches Literaturverzeichnis zum Geleitwort verleiht dem Ganzen noch einen besonderen Wert. Das Buch wird sich sicherlich durch seine seltene Originalität recht bald einen grossen Freundeskreis erwerben. *E. Schiebold.*

Eingegangene Bücher.

Abderhalden, Emil, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. III, Teil A, Heft 7, Lieferung 272. (Urban & Schwarzenberg, Berlin.) M. 9.—.

A Description, The Safety in Mines Research Laboratories, Sheffield. Printed and Published by His Majestys Stationery Office, London.

Berliner, Lehrbuch der Physik. 4. Aufl. (Julius Springer, Berlin.) M. 13.80.

Blacktin, S. C., Spontaneous Electrification in dust clouds (with special reference to coal dust clouds). (His Majestry's Stationery Office, London.) Price 6 d net.

Block, Walter, Messen und Wägen. Chemische Technik in Einzeldarstellungen. (Otto Spamer, Leipzig.) Brosch. M. 25.—, geb. M. 28.—.

Doelter, C. und Leitmeier, H., Handbuch der Mineralchemie. Bd. IV, 13. Bogen 61/70. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Brosch. M. 8.—.

Errera, J., Polarisation Diélectrique. (Les Presses Universitaires de France, Paris.)

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Bd. 19, Heft 7. Berl, E. und Ranis, L.: Die Anwendung der Interferometrie in Wissenschaft und Technik. (Gebr. Bornträger, Berlin.) M. 5.20.

Giua, Michele, Elementi di Chimica Organica con trattazione particolare della Chimica di Guerro. (Rosenberg & Sellier, Torino.)

Grotrian, W., Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen. Bd. I und II (Struktur der Materie, Bd. VII). (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 34.—, geb. M. 36.40.

Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. VIII. (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 24.—, geb. M. 25.20.

Hinshelwood, C. N., Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, übersetzt und erweitert von Erich Pietsch und Gertrud Wilcke. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.) Brosch. M. 15.—, geb. M. 16.—.

Jahresbericht der Chemisch-Technischen Reichsanstalt 1926. (Chemie G. m. b. H., Berlin.) Brosch. M. 19.—.

Jellinek, Karl, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Bd. II, Lieferung 5, Bogen 18/35. (Ferdinand Enke, Stuttgart.) Brosch. M. 24.—.

Jellinek, Karl, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Bd. II, Lieferung 6, Bogen 36/58. (Ferdinand Enke, Stuttgart.) M. 32.—.

Kirsch, Gerhard, Geologie und Radioaktivität. Mit 48 Abbildungen. (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 16.—, geb. M. 17.40.

Kistiakowsky, George B., Photochemical Processes. (Book Department The Chemical Catalog Company, Inc., New York.) $ 5.50.

Löwe, Fritz, Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geb. M. 12.—.

Moore, R. B., Die chemische Analyse seltener technischer Metalle. Übersetzt und umgearbeitet von Horst Eckstein. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.) Brosch. M. 13.—, geb. M. 15.—.

Morris, W. Travers, The Discovery of the Rare Gases. (Edward, Arnold & Co., London.) sh. 15.—.

Müller, Emil, Chemie und Patentrecht. (Chemie, G. m. b. H., Berlin.)

Schrödinger, E. v., Vier Vorlesungen über Wellenmechanik. (Julius Springer, Berlin.) Kart. M. 3.90.

Smithells, Colin J., Impurities in Metals. (Chapman & Hall, Ltd.; London.) £ 18.—

Technisches Hilfsbuch der österreichisch-alpinen Montangesellschaft. (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 3.60.

Weiser, Harry Boyer, Colloid Symposium Monograph. (The Chemical Catalog Company, New York.) $ 6.50.

Westphal, Wilhelm, Physik. Mit 471 Abbildungen. (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 18.—, geb. M. 19.60.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigungen.

In den Zitaten zu der Arbeit von Wl. Kistiakowsky

„Zur Frage über den Molekularzustand der flüssigen Stoffe",

Z. physikal. Chem. Abt. A **137**, Bredig-Heft, sind folgende Versehen zu berichtigen:

S. 388, Zeile 1 von unten muss es heissen:

[2]) K. Fajans, Z. Kristallogr. **66**, 352. 1928.

S. 392, Zeile 2 und 3 von unten muss es heissen:

[1]) Robert Müller, Molekülbau. S. 42. 1928.

[2]) Loc. cit., S. 45.

In der Arbeit von E. H. Riesenfeld und H. J. Schumacher

„Der thermische Ozonzerfall bei kleinen Drucken"

Z. physikal. Chem. Abt. A. Bd. **138**, 268—285. 1928, ist folgendes zu berichtigen:

Die Konstante der bimolekularen Reaktion ist wiederholt mit dem Faktor 10^{-5} angegeben. Es muss also z. B. heissen auf S. 273 „$k_2 = 3\cdot02$" statt „$k_2 = 3\cdot02 \cdot 10^{-5}$".

Der Name „Tolman" ist an einigen Stellen versehentlich „Tolmann" geschrieben.

Die Dimension der monomolekularen Geschwindigkeitskonstante ist fälschlich angegeben in „Liter/Min." statt „1/Min.".

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und (an den Verlag) zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.